This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

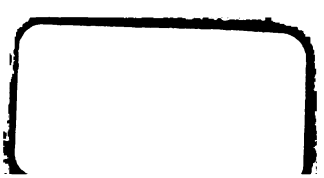
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06274093 5



CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. VII. JAHRGANG.

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1876.

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Elasticität des Steinsalzes (Groth) 1. 231. Temperatur der höheren Schichten der Atmosphäre (Mendelejeff) 49. Erklärung der gegen die Temperaturzunahme mit der Erdtiefe erhobenen Einwände (Boué) 77. Nachbildung spiralförmiger Nebelflecke (Planté) 97. Abfliessen geschichteten Thones an eindringenden Körpern (v. Obermeyer) 109. Chem. Rückblick auf 1875 (Kolbe) 161. Zur Erinnerung an Carius (Kämmerer) 161. Zur Erinnerung an Scheerer (Winkler) 161. Zur Erinnerung an Hlasiwetz (Habermann) 161. Zur Erinnerung an Schrötter (Schneider) 161. Benutzung der Sonnenwärme (Mouchot) 176. 591. 737. Zur Erinnerung an Gottlieb (Morawski) 161. Satz vom mittleren Ergal (Clausius) 193. Eigensch. einer elektr. Wasserfläche (Lippmann) 193. Prophezeiung von Regen (Piazzy-Smyth) 225. Wesen des weichen und halbflüssigen Aggregatzustandes (Pfaundler) 225. 785. Zusammenklang zweier Töne (König) 241. Akustische Anziehung u. Abstossung (Dvorak) 241. Vergleichung von Distanzen nach dem Augenmaass (Messer) 241. Vocallaute u. neue natürl. Stimmgabel (König) 257. Manometer-Hygrometer (Subic) 353. 785. Elektromotorisches Grundgesetz (Clausius) 353. Funkeln der Sterne (Montigny) 369. Elastische Nachwirkung (Neesen) 401. Messung kleiner Zeiträume (Gieseler) 497. Bewegung der Luftsäule in offenen und gedeckten Pfeifen (Sonreck) 497. Veränderung der Tonhöhe bei Bewegung des tönenden Körpers (Vogel) 513. Atomistische Constit. der Körper (St.-Venant) 513. Versuche mit dem Crookes'schen Radiometer (Böttger) 561. (Kruss) 737. (Schuster und Crookes) 769. Elastische Nachwirkung bei Torsion (Kohlrausch) 593. Geschichte des Weber'schen Gesetzes (Zöllner) 609. Farbenmischung (Bezold) 641. Prakt. Anwendbarkeit des elektr. Lichtes 689. Photographie der Töne (Stein) 721. Zur Theorie der Kometenschweife (Reutlinger u. Urbanitzky) 733. Anzahl der elektr. Materien (Neumann) 737. Transversalschwingungen flüssiger Lamellen (Melde) 737. Aërostatischer Versuch (Reuleaux) 737. Sommerregenzeit Deutschlands (Hellmann) 753. Verzögerung im Verlaufe der Inductionsströme des Stimmgabelapparates (Ettinghausen) 753. Osterferien in Ligurien (Flückiger) 785.

Gase.

Neue Eigenschaft der Luft (Coulier) 65. Wärmeleitung der Gase (Winkelmann) 209. 401. 769. Wärmeleitung in Gasen (Stefan) 257. Coëfficient der inneren Reibung der Gase (Obermayer) 337. 785. Wärmeleitungsfähigkeit der Luft und des Wasserstoffgases (Buff) 513. Wärmeleitung der Gase (Boltzmann) 869. 545. Diffusion der Gase (Wroblewski) 657. Reibung in Gasen (Kundt) 657. Ausdehnungscoëfficient der Luft (Mendelejeff u. Kajander) 81. Ausdehnungscoëfficienten von Gasen (Mendelejeff u. Kajander) 689. Zusammendrückung von Gasen bei geringem Druck (Hemilian, Mendelejeff u. Bogusky) 721. Zusammendrückung der Gase bei niederer Temperatur (Mendelejeff u. Hemilian) 785.

Flüssigkeiten.

Drehende Bewegung gewisser Salze auf der Oberfläche des Wassers (Lescoeur) 49. Neue alkoholometr. Formel (Delavaud) 97. Flüssige Lamellen (Sondhaus) 241. Trennung von Flüssigkeitsgemengen (Duclaux) 17. 337. Brechungsexponenten von Flüssigkeiten (Wiedemann) 593. Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen (Sprung) 753. Demonstration des Nachziehens von Wasser durch verdunstende Flächen (Tollens) 801.

Wärme.

Einfl. des Druckes auf die Verbrennung (Cailletet) 65. Theorie der Ueberschmelzung und der Uebersättigung (Coppet) 65. Fortpflanzung der Wärme in den geschichteten Gesteinen (Jannettaz) 65. Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (Szily) 161. Mechan. Wärmetheorie (Puschl) 161. 755. Wärmegleichgew. eines Systems von Körpern (Loschmidt) 161. 785. Gefrieren von Quecksilber durch Schnee u. Salzsäure (Witz) 177. Ausdehnung und spec. Wärme der leicht schmelzbaren Legirgn. (Spring) 321. Latente

Vergasungswärme des Kohlenstoffs (Bethke u. Lürmann) 369. Mechan. Wärmeäquivalent (Puluj) 257. 418. Verhältniss der beiden spec. Wärmen (Villarceau) 513. Existenz einer einatomigen Substanz (Berthelot) 513. Therm. Ausdehnung der Körper (Puschl) 529. Erniedrigung der Temp. und des Dichtigkeitsmaximums des Wassers (Puschl) 529. Temp. u. Adiabate (Clausius) 753.

Therm. Ausdehnung der Mischungen von Wasser u Alkohol (Hoh) 513.

Spec. Wärmen der Salzlösungen (Marignac) 289. 673. Spec. Wärme des Quecksilbergases (Kundt u. Warburg) 292. Spec. Wärme der Gase (Wiedemann) 417. Spec. Wärme des Cers, Lanthans u. Didyms (Hillebrand) 465. Dulong-Petit'sches Gesetz (Terreil) 465. 497. 673.

Elektricität.

Schwache elektrische Funken (Riess) 49. Relation zwischen Elektricität u. Licht (Kerr) 65. Elektrische Lichterscheinungen (Holtz) 81. Mechan. Wirkungen des elektrischen Funkens (Mach u. Wosyka) 81. 257. Dielektricitätsconstanten von Flüssigkeiten (Silow) 113. 513. Elektr. Versuche und Beobachtungen (Grüel) 129. Mechanismus der magnetischen Induction (Chwolson) 177. 353. Galvan. Ausdehnung der Metalldrähte (Exner) 193. Neues Grundgesetz der Elektrodynamik (Clausius) 226. Theorie der Elektricität (Weber) 226. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität in Drähten (Siemens) 257. Drahtnetze in der Elektricitätslehre (Holtz) 292. Magnetismus u. Galvanismus (Wiedemann) 322. Galvan. Leitungsvermögen des Tellurs (Exner) 322. 641. 785. Zurückführung der Stromintensitäts-Messungen auf mechan. Maass (Kohlrausch) 433. Elektr. Leitungsvermögen des Selens (Siemens) 433. 721. Durchgang der Elektricität durch Gase (Wiedemann) 466. Ueber irreciproke Leitung elektr. Ströme (Christiani) 498. Ueber im ungeschlossenen Kreise durch Bewegung inducirte elektromotorische Kräfte (Helmholtz) 498. Elementares Potentialgesetz von Helmholtz (Zöllner) 498. Bilder elektr. Funken (Peters) 513. Anomale Angaben des Goldblatt-Elektroskops (Beetz) 513. Elektr. Leitungsvermögen der Kohle (Beetz) 657. Beziehungen zwischen hydrodynamischen u. elektrodynam. Erscheinungen (Zöllner) 657. Durchgang starker Inductionsströme durch Flüssigkeiten (Herwig) 721. Elektrodynamik (Wand) 721. Erscheinungen in Geissler'schen Röhren (Reutlinger u. Urbanitzky) 753.

Chlorsilbersäule (Warren de la Rue u. Müller) 1. 292. 433. Methode der Elektrolyse und über Clamond's thermoelektr. Batterie (Loiseau) 29 Galvanoplastik (Kick) 87. 152. 184. (Meidinger) 151. 184. Metallreductionen in capillaren Räumen (Becquerel) 177. Chem. Wirkg. des Inductionsfunkens (Becquerel) 177. Reibungsconstante einiger Salzlösungen (Grotrian) 241. 337. Galvan. Induction (Edlund) 241. Unipolare Induction (Edlund) 418. Arbeitsleistung des galvan. Stromes (Colley) 385. 418. Durchdringung des Platins mit elektrisch-analytischen Gasen (Root) 401. Galvan. Ausdehnung (Edlund) 498. Theorie der Elektrolyse (Tribe) 545. Elektrolyse des Wassers (Gladstone u. Tribe) 545.

Magnetismus von Stahlstäben (Fromme) 193. Elektrische Uhren (Brunn) 354. Oersted od. Schweigger, Entdecker d. Elektromagnetismus (Klein) 433. Elektromagnet. Wirkung elektr. Convection (Helmholtz) 601.

Thermoelektr. Eigensch. des Kalkspaths etc. (Hankel) 226. Thermoelektr. Eigensch. des Natriums (Naccari u. Belladi) 673.

Licht.

Relation zwischen Elektricität und Licht (Kerr) 65. Mechan. Wirkung des Lichtes (Crookes) 98. Circularpolarisation des Quarzes (v. Lang) 129. 257. Lichtgeschwindigkeit im Quarz (Mach u. Merten) 209. Fluorescenz (Berthold) 641. Theorie des Leuchtens der Flamme (Nippoldt) 655. Momentanbeleuchtung bei Beobachtung der Lichtwellenschlieren (Mach) 721.

Best. des Brechungsindex (Terquem u. Trannin) 322. Absolute Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes (Wernicke) 769.

Schiefer Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen (Krüss) 257. Best. von Gegenstandsweiten bei sphärischen Linsen (Bender) 385. Tiefe der Bilder bei optischen Apparaten (Krüss) 402. Kleinste Ablenkung im Prisma (Berg) 657. (Lommel) 753. Theorie der Doppelbrechung (v. Lang) 737.

Einfl. des Drucks auf die Verbrennung (Cailletet) 65. Spectrum des Stickstoffs (Salet) 177. 257. 513. Spectrum des Chlorophylls (Pringsheim) 217. Neue optische Constante (Gibbs) 241. Neuer Chromatrop (Morton) 241. Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten (Wunder) 370. (Hoffmann) 370. Farben dünner Blättchen unter Anwendung der Plateau'schen Glycerinflüssigkeit (Terquem) 402 Object. Darst. des Sonnenspectrums (Kessler) 418. Neue Calciumlinien (Lockyer) 449. Theorie der Spectren (Boisbaudran) 450. Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben (v. Bezold) 498. Empfindlichkeit des Bromsilbers für grüne Strahlen (Lea) 513. Interferenzstreifen (Exner) 513. Spectroskopie der Blutfarbstoffe (Gänge) 561. Spectra der Planeten (Vogel) 601. Grüne Fluorescenz einer conc. Lösung von Chinidinsulphat in Chloroform (Schaer) 689. Photographie der weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums (Vogel u. Losse) 737. Einfluss der elektr. Stromquelle auf das Aussehen von Gasspectren (Czechowics) 817.

Wirkung der Säuren auf das Rotationsvermögen der Alkaloide (Oudemans) 78. 710. Polarisationsdrehung des Quarzes (Soret u. Sarasin) 370. Interferenzerscheinungen (Chwolson) 385. Dielektrische Polarisation (Root) 466. 601. Spec. Drehungsvermögen gelöster Substanzen (Landolt) 561. Spec. Drehungsver-

mögen des Camphers (Landolt) 561. Opt. Verhalten verschiedener Weine (Neubauer) 763.

Einw. des Lichtes auf eine gemischte Lösung von Jodkalium u. Zucker (Durrwell) 49. Chem. Wirkung des Lichtes auf Bromsilber (Vogel) 129. 531.

Apparate.

Elektroskop. Stimmgabelapparat (Ettinghausen) 49. Stossmaschine (Sedlaczek) 65. Waage zur Best. des spec. Gew. (Parish) 65. Diffractionsmanometer mit zwei Flüssigk. (Achard) 65. Elektr. Warner gegen Erstickungsgefahr durch Kohlenoxyd 81. Modell der schiefen Ebene (Ernecke) 450. Parallelogramm der Kräfte (Ernecke) 450. Wasserstrahlpumpe zum Aussaugen von Luft (Fischer) 561. Geschichte des Radiometers (Berthold) 601. Elektrodynamische Maschine (Hagenbach) 641. Radiometer von Crookes (Finkener) 641. Magnetoelektr. Maschine (Gramme) 641. Hydrometer (Sedlaczek) 657. Hydrostatisches Aräometer (Hess) 657. Elektromaschinen von Ebonit (Schlösser) 657. Apparat zur Best. des spec. Gew. des Leuchtgases (Wagner) 673. Die gebräuchlichen Aräometer (Hirsch) 673. Graduirte Aräometer (Fleischer) 785.

Stimmgabel mit veränderlichem Ton (König) 402.

Doppeltbrechende Granaten (Wichmann) 322. Spectroelektrische Röhre (Delachanal u. Mermet) 337. Neues Polariskop (Adams) 337.

Maximum- und Minimumthermometer (Duclaux) 17. 337. Differentialluftthermometer (Pfaundler) 81. Neues Thermometer (Gripps) 82. Benutzung der Sonnenwärme zu Heizeffecten (Güntner) 90. 657. Gasregulator (Page) 113. 354. Thermoregulator für Trockenkästen (Muencke) 129. Celsius'sche Thermometerscala (Poggendorff) 292. Verbessertes Eiscalorimeter nach Bunsen (Reichert) 545. Thermometer in Uhrform (Steinhauer) 689. Pyrometer zur Bestimm. des Gebläsewindes (Hobson) 785.

Bean's pneumatisch-elektr. Gasentzündungsapparat 13. Galvan. Element (Meidinger) 130. 413. Inductionsspulen (Ritchie) 209. Galvan. Batterie (Gibbs) 209. Ebonit an Stelle des Glases bei Influenzmaschinen (Holtz) 210. 385. Elektr. Lampe (Girouard) 402. In Leclanché-Elementen gebildete Krystalle (Priwoznik) 433. Neues Braunsteinelement (Leclanché) 641. Galvanometer zur Prüfung von Blitzableitern (Buchner) 689.

Dunkle elektr. Entladungen (Boillot) 817.

Apparat zur Löslichkeitsbestimm. von Salzen (Lajoux) 97. Gaswaschapparat (Muencke) 65. Bunsen'scher Brenner ohne Rückschlag (Morton) 292. Neue Waschflasche (Drechsel) 545. Kupferretorte zur Darst. von Ketonen und Aldehyden aus Kalksalzen (ter Meer) 561. Gaswaschflasche (Muencke) 609. Giftheber (Antolik) 641. Neuer Gashahn aus Glas und Kork (Boisbaudran) 673. Gasregulator (Fletcher) 673. Verbrennungsofen (Muencke) 689. Sicherheitsvorrichtg. für Wasserstoffentwicklungsapparate (Rosenfeld) 769. Verbesserung am Hofmann'schen Apparate bei Dampfdichtebestimmungen (Engler) 785. Verbesserung der Bunsen'schen Filtrirpumpe (Tollens) 801. Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrication (Kämmerer) 801. Apparate zur Entwicklung von Chlor, Ammoniak und Salzsäure (Kämmerer) 817.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Gesetze der directen Addition (Markownikoff) 2. 18. 33. Affinitäten bei der Wechselwirkung zweier Lösungen (Becquerel) 2. Einige Probleme der Molecularmechanik (Berthelot) 98. Zersetzung explosiver Körper (Champion und Pellet) 33. Erwiderung gegen Naumann (Kundt und Warburg) 66. Knoten u. Schleifen in der Schreibweise chem. Formeln (Lodge) 66. Arithmet. Relationen zwischen den Atomgewichten (Hodges) 66. Austausch des atmosphär. Ammoniaks zwischen den natürlichen Wässern und der Atmosphäre (Schlösing) 66. 305. 433. Bestimm. der Löslichkeit der Salze (Lajoux) 97. Moleculare Umwandlungen (Post) 98. Statik chemischer Verbindungen (Schiff) 98. Zusammenstellung der Wirkungen des Kupferzinkelementes (Gladstone) 98. Intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen (Salomon) 98. Theilung einer Säure zwischen mehreren Basen (Berthelot) 98. Behutsame Oxydation von Kohlenwasserstoffen (Berthelot) 113. Carbonyle, eine neue Classe organischer Verbindungen (Berthelot) 113. Natur und Gesetze der chemischen Wirkungen (Vogel) 145. Stellung und Charakter des Quecksilbers und Kupfers (Blanshard) 145. Absorption der Kohlens. durch Salzlösungen (Setschenow) 145. Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° (Naumann) 145. Wachsen und Abnehmen der Krystalle in ihren Lösungen etc. (Pfaundler) 145. 593. Zersetzung einiger Ammoniumsalze in wässeriger Lösung etc. (Dibbits) 162. 737. Erhitzen von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt (Dobroslawin) 177. Die neuen Formeln der organischen Chemie (Reichardt) 210. Veränderlichkeit der Valenz der Elemente (Horstmann) 210. Statik chem. Verbindungen (Flavitzky) 226. Chemische Massenwirkung des Wassers (Ostwald) 273. Ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines Krystalles (Pfaundler) 273. Grundprincipien der Chemie (Mills) 273. Aenderung der Reaction durch Diffusion (Maly) 278. Verdampfen überhitzter Flüssigkeiten (Gernez) 292.

Specifische Gewichte fester Stoffe (Herrmann) 338. Princip der ungleichen Molekülzustände (Pfaundler) 353. 737. Metachromismus (Ackroyd) 385. 689. Existenz einer aus isolirten mit materiellen Punkten zu vergleichenden Atomen bestehenden Materie (Berthelot) 426. Ammoniakaustausch zwischen Atmosphäre u. Ackererde (Schlösing) 481. Spec. Volume von Flüssigkeiten (Thorpe) 498. Erstarrungspunkt von Flüssigkeiten (Gernez) 498. Theorie leuchtender Flammen (Heumann) 418. 593. 689. 785. Entwicklung der theoretischen Chemie (Kraft) 531. Beziehungen zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent und den Moleculargewichten (Klingel) 531. Physikalisch-chemische Untersuchungen (Andrews) 531. Ueber Valenz (Janovsky) 545. Theorie der physikalischen Isomerie (Laubenheimer) 549. Zur Dissociationslehre (Horstmann) 561. Stöchiometrische Betrachtungen (Netschaeff) 577. Bestimmung hoher Schmelzpunkte, besonders der der Metallsalze (Carnelley) 625. Herstellung eines Vacuums (Dewar) 625. Affinitätswirkungen bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffes und Kohlenoxyds mittels Platin (v. Meyer) 273 und Platinoxyden 625. Einfluss des Druckes auf Verbrennungserscheinungen (Wartha) 641. Dissociation des Kalomel (Debray) 641. Dampfdichtebestimmungsmethoden (Troost und Hautefeuile) 673. Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere (Hoffmann) 689. Dissociationstheorie (Pfaundler) 689. Isomerie (Muir) 689. Dampfdichte hochsiedender Körper (Meyer) 689. Verzögerung chemischer Reactionen durch indifferente Substanzen (Lunge) 690. Verbrennungspunkt (Mitscherlich) 690. Molecularvolumen von C, S, H, O, J, Cl, Br (Annaheim) 709. Zeichen der Zeit (Kolbe) 737. Capillaraffinität (Chevreul) 737. Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft (Kommrath) 737. Beziehung zwischen dem mechan. Wärmeäquivalent und den Moleculargewichten (Thomsen) 753. Dampfdichtebestimmungen (Brühl) 753. Zusammendrückbarkeit und Ausdehnungscoëfficienten einiger Dämpfe (Troost und Hautefeuille) 753. Geschwindigkeit chem. Reactionen (Bogusky) 785. Atomtheorie (Bourgoin) 785. Molecularvolum von Sulphaten und Selenaten (Pettersen) 801. Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen (Heumann) 801. Elektrochem. Theorie (Dossios) 802.

Thermochem. Unters. über die Phosphorsäure (Berthelot u. Louguinine) 25. Thermochem. Unters. über die Phosphate (Berthelot und Louguinine) 41. Verbindungswärme des Bormangans, Boreisens und des schwefel- und phosphorhaltigen Eisens und Mangans (Troost und Hautefeuille) 50. Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper (Berthelot) 73. Thermochem. Unters. über die Constitution der Salze in Lösung (Berthelot) 3. Therm. Unters. über die Oxyde des Stickstoffs (Berthelot) 99. Therm. Unters. über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds u. Bariumsuperoxyds (Berthelot) 99. Therm. Erscheinungen bei der Inversion des Zuckers (Fleury) 113. Therm. Unters. über die fetten Säuren und Chloride (Berthelot u. Louguinine) 113. Therm. Unters. über die Citronensäure (Berthelot und Louguinine) 9. Thermochem. Unters. über die Bildung des Acetylens (Berthelot) 136. Einwirkung des Schwefelsäuremonhydrates auf Alkohol (Berthelot) 202. Therm. Bildung des Aldehyds (Berthelot) 170. Verbind. der Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffsäuren und Halogenen (Berthelot) 185. Wärmecapacität einatomiger Gase (Naumann) 210. Thermochem. Bestimmungen (Maumené) 226. Einwirk. rauchender Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 187. Bildung der Alkohole und über die Aetherification (Berthelot) 297. Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung (Thomsen) 306. Bildung der Aether (Berthelot) 313. Explosion des Schiesspulvers (Berthelot) 328. Thermochem. Unters. über Kupfer u. Silber (Thomsen) 338. Therm. Unters. über unterschwefligsaures Kali (Berthelot) 418. Therm. Bildung des Ozons (Berthelot) 450. Bildg. u. Zersetzung binärer Verbindungen durch elektr. Entladung (Berthelot) 513. Neutralisation (Thomsen) 545 Thermochem. Unters. über Gold u. seine Verbindungen (Thomsen) 561. Therm. Bildung des Hydroxylamins (Berthelot) 620. Wärmetönung bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff (Dewar) 658.

Vorlesungsversuch: über Verdampfung ohne Schmelzung (Meyer) 145. Flammenreaction des Borsäureäthers (Weith) 164. Umwandlg. von Stickoxyd in Salpetersäure (Bruylants) 178. Verbrennung des Diamanten (Blindow) 179. Mit Schiessbaumwolle (Vogel) 210. Zur Demonstration der Schwefelsäurebildung (Gossard) 306. Entzündung explosiver Gasgemenge (Rosenfeld) 339. Plateau'sche Glycerinflüssigkeit (Terquem) 434. Bereitung des Nitroglycerins u. knalls. Silberoxyds als Vorlesungsversuch (Böttger) 668. Ueber Entzündung von Chlorknallgas (Rosenfeld) 673. Ueber das absolute Gewicht der Atome (Annaheim) 690. Ueber Nachw. von brennbarem Alkohol in Bier u. Wein (Tollens) 777. Ueber Zersetzung des Glases durch siedendes Wasser (Tollens) 802.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Zersetzung der unlöslichen Carbonate durch Schwefelwasserstoff (Naudin u. de Montholon) 625. Ciselirende Wirkung der Säuren auf Metalle (Trève u. Durassier) 754.

Metalloide.

Sauerstoff.

Einw. des Ozons auf thier. Substanzen (Boillot) 54. Darst. von Ozon (Giannetti u. Volta) 210. Bildung von Ozon bei der Verstäubung von Wasser (Bellucci) 626.

Schwefel.

Extraction des Schwefels (Sestini) 84. Ammoniak als Gemengtheil der Schwefels. (Storer) 67. Schwefelbromid (Muir) 82. Erstarrungspunkt des Schwefels (Gernez) 499. Prismatischer und oktaedrischer Schwefel (Gernez) 642. Schwefelsäureanhydrid und neues Schwefelsäurehydrat (Weber) 769. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies (Hofmann) 184.

Selen.

Einw. von Wasserstoffsäuren auf selenige Säure (Ditte) 609. Atomgewicht des Selens (Pettersson u. Ekman) 721. Zur Kenntniss des Selens (Pieverling) 804.

Tellur.

Tellurverbindungen (Becker) 839. Gewinnung des Tellurs (Hauch) 568. Einw. von Wasserstoffsäuren auf tellurige Säure (Ditte) 642.

Chlor.

Krystall. Hydrat der Chlorwasserstoffs. (Pierre u. Puchot) 177. Einw. von Mineralsäuren auf Chlorkalk (Wolters) 179. Einw. des Kupferzinkpaares auf chlors. u. überchlors. Kalium (Eccles) 466. 674. Verdrängung des Chlors durch Brom aus verschiedenen Chlorverbindungen (Potilizin) 577. Brom auf Ueberchlorsäure (Muir) 658. Unterchlorsäure (Schacherl) 691. Elektr. Leitungsvermögen der Salzsäure (Kohlrausch) 785.

Jod.

Fluorjod (Mc. Ivor) 67. Einw. des Chlors auf Jod (Sodini) 610. Einw. von Phosphor auf Jodate (Corne) 690. Zersetzung der Jodkaliumlösung durch das Licht (Battandier) 705.

Brom.

Darst. von Bromwasserstoffsäure (Markoë) 127. (Bertrand) 163. Verh. von Brom und Bromschwefel geg. Schwefelwasserstoff (Naumann) 817.

Stickstoff.

Zersetzung des Jod- und Chlorstickstoffs (Champion und Pellet) 35. Oxyde des Stickstoffs (Berthelot) 99. Nitrification organ. Substanzen (Boussingault) 843. 552. Absorption von freiem Stickstoff durch organische Substanzen (Berthelot) 451. 482. 690.

Bildung von Salpeters. aus Ammoniak u. Luftsauerstoff (Schwarz) 4. Nitrosyltribromid (Muir) 82. Zersetzung des Schiesspulvers beim Feuern (Debus) 82. (Berthelot) 328. Zersetzung der Salpeters. durch Kupfer etc. (Acworth) 82. Umwandl. von Stickoxyd in Salpetersäure (Bruylants) 178. Reduction der Salpetersäure (Armstrong u. Acworth) 674.

Quellen des Ammoniaks im destillirten Wasser (Brücke) 99. Pyrogene Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks (Berthelot) 403. Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes (Wachsmuth) 682.

Phosphor.

Fluorphosphor (Mc. Ivor) 67. (Thorpe) 67. 690. Darstellung der Phosphorsäure (Markoë) 110. Phosphoroxychlorid (Remsen) 532. Bildung des Jodphosphoniums (Lissenko) 690. Zusammensetzung der phosphorigs. Salze (Rammelsberg) 817. Schwarzer Phosphor u. Arsengehalt des käuflichen Stangenphosphors (Reichardt) 817.

Arsen.

Fluorarsen (Mc. Ivor) 67. (Thorpe) 67. Entstehung von Arsenwasserstoff durch Zersetzg. von Wasser mittels Zink (Gladstone u. Tribe) 114. Zur Kenntniss der Arsenverbindungen (Janowsky) 145. Sulphüre des Arsens (Nilson) 292. 594. Arsenjodid (Babcock) 818.

Antimon.

Zersetzung von Antimontrichlorid (Mc. Ivor) 67. Antimontrijodid (Mc. Ivor) 68. Bildung des Kermes (Terreil) 179. Antimonwasserstoff (Jones) 339. 611. Jodide des Antimons (Mc. Ivor) 658.

Kohlenstoff.

Reinigung des Schwefelkohlenstoffs (Kern) 67. Die in den Steinkohlen von Süd-Wales eingeschlossenen Gase (Thomas) 82. Schwefelkohlenstoff (Friedburg) 82. 211. Verbrennung des Diamanten (Blindow) 179. Schwefelkohlenstoff (Marquardt) 210. Krystalle beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Wasser (Schützenberger) 211. Schwarze Substanz durch Glühen von Ferrocyankalium (Terreil) 292. Gehalt der atmosph. Luft an Kohlens. (Claesson) 296. Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd (Remsen u. Southworth) 307. Darst. von Kohlenoxyd (Sorin) 340. Entzündung von Schwefelkohlenstoffdämpfen (Rosenfeld) 339. Die in Cannell- und Pechkohle einge-

schlossenen Gase (Thomas) 578. Einfach-Schwefelkohlenstoff (Kern) 626.
Purpurfarbstoff durch Einw. alkalischer Sulphide auf Nitroprusside (Bong) 35. Neue Classe von Doppelcyaniden (Bong) 35. Einw. von Halogenen auf Ferridcyankalium (Skraup) 42. Analogie von Cyan u. Sauerstoff (Skey) 466.
Metallische Doppelsulphocarbonate (Mermet) 35.

Bor.

Krystallisirtes Bormangan (Troost und Hautefeuille) 49. Härten geschmolzener Borsäure (Luynes) 108. Bor (Hampe) 769.

Kiesel.

Läutern des Glasflusses (Fremy) 40. Reduction von Kiesels. durch Kohle und Verbindung des Siliciums mit Platin (Boussingault) 307. Silicium etc. (Troost u. Hautefeuille) 435. Zersetzung des Glases durch siedendes Wasser (Tollens) 802.

Wasserstoff.

Zersetzung des Wassers durch Platin (Deville und Debray) 193. Entzündung von Knallgas (Rosenfeld) 339. Langsame Verbrennung von Wasserstoff durch Platinschwarz (v. Meyer) 273. Platinoxyde 625. Zinkwasserstoff (Leeds) 803.

Metalle.

Allgemeines.

Wasserstoffsuperoxyd auf verschiedene Metalloxyde (Fairley) 594.

Kalium.

Kaliumdicarbonat (Pesci) 211. Unterschwefligsaures Kali (Berthelot) 418. Neues Kaliumsulphat (Ogier) 435. Wirkung des Kupferzinkpaares auf chlors. u. überchlors. Kalium (Eccles) 466. 674. Reduction von Kaliumjodid zu -jodür (Chiappe u. Malesci) 626. Zersetzg. der alkal. Dicarbonate durch Wärme und im Vacuum (Gautier) 643. Einw. von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat (Schacherl) 691. Zersetzung der Jodkaliumlösung durch das Licht (Battandier) 705.

Natrium.

Wasserstoffsuperoxyd auf Natron (Fairley) 594.

Ammonium.

Austausch des atmosph. Ammoniaks zwischen dem Meer u. der Atmosphäre (Schlösing) 66. 305. 433. Ammoniumradical (Kern) 130. Magnesium auf Chlorammoniumlösung (Kern) 322.

Thallium.

Thalliumacetat (Lescoeur) 35. Thalliumchlorat (Muir) 466. 674. Isometrische Verhältnisse des Thalliums. (Thorpe) 466. 674.

Cäsium.

Atomgew. des Cäsiums (Godeffroy) 435. Silicowolframsaures Cäsium (Godeffroy) 754. Cäsiumverbindungen (Godeffroy) 770.

Rubidium.

Best. der Atomgewichte des Rubidiums (Godeffroy) 435. Silicowolframs. Rubidium (Godeffroy) 754. Rubidiumverbindungen (Godeffroy) 770.

Lithium.

Phosphors. Lithion etc. (Kraut, Nahnsen u. Cuno) 705. Lithiumdisulphat (Lescoeur) 35. Lithiumacetat (Lescoeur) 35. Darst. von Lithionverbindungen (Filsinger) 241.

Calcium.

Hydrate des Chlorcalciums (Hammerle) 4. Sdp. der Chlorcalciumlösungen. Löslichkeit des Chlorcalciums in Wasser (Hammerle) 257. 532. Einw. von Mineralsäuren auf Chlorkalk (Wolters) 179. Säure der bleichenden Chlorverbindungen (Caspari; Limpach) 257. Absorption von Ammoniak durch schwefels. Kalk (Jenkins) 339. Einw. von Schwefelsäure auf phosphors. Kalk (Armsby) 403. Constit. des Chlorkalkes (Frederking) 428. (Stahlschmidt) 691. Krystall. Dicalciumphosphat (Millot) 611. Doppelsalze des Calciumsulphates mit anderen Salzen (Fassbender) 754.

Barium.

Einw. der Salpetersäure auf das Phosphat und Arseniat des Bariums (Duvillier) 51. 626. Bariumsuperoxyd (Berthelot) 99. Krystallform des salpetrigs. Bariums (Friedel) 163. Flüchtigkeit von Barium (Mallet) 674.

Strontium.

Darst. von Schwefelstrontium (Kern) 114.

Aluminium.

Erhöhung der chem. Activität des Aluminiums (Gladstone u. Tribe) 100. Zersetzung von Wasser durch Aluminium bei Gegenw. von Jod, Brom oder Chlor (Gladstone u. Tribe) 100. Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° (Naumann) 145. Phosphate des Aluminiumoxyds (Millot) 194. Magnesium auf Aluminiumsalze (Kern) 322. Thonschiefer zur Alaunfabrication (Sobrero) 495. Aluminiumstickstoff (Mallet) 578. Ultramarin (Dollfus u. Goppelsröder) 473. (Grünzweig u. Hoffmann) 594. (Philipp) 611. 818. (Böttinger) 705. (Fischer) 713. (Lehmann) 754

Beryllium.

Beryllverbindungen (Atterberg) 35.

Andere Erden.

Metallisches Cer, Lanthan u. Didym (Hillebrand u. Norton) 49. Atomgewichte der Cermetalle (Phillips) 130. Didymfreies Cer (Bührig) 292. Zirkonerde (Homberger) 435. Valenz der seltenen Erdmetalle (Nilson) 594. 691.

Chrom.

Magnesium auf Kaliumchromat (Kern) 322. Chromroth (Prinvault) 391. Ueberchromsäure (Fairley) 578.

Eisen.

Oxydirende Eigenschaften der Ferrocyanide (Bong) 35. Ferrocyanverbindungen (Atterberg) 35. 803. Rolle des Mangans in der Metallurgie des Eisens (Troost u. Hautefeuille) 49. Einw. von Halogenen auf Ferridcyankalium (Skraup) 82. Phosphate des Eisenoxyds (Millot) 194. Kieselfluoreisen (Stolba) 241. Glühen von Ferrocyankalium (Terrell) 292. Auflösung von Gasen in Eisen und Stahl (Troost u. Hautefeuille) 292. Definition des Stahles (Greiner) 405. (Philippart) 705. Reaction des Blutlaugensalzes auf metallisches Silber (Eder) 569. Ferrocyanüre (Wyrouboff) 691. Darst. von Einfach-Schwefeleisen (Méhu) 705. Verh. von oxydirtem Eisen gegen Kohlenoxyd etc. (Ackermann) 770.

Zink.

Wirkungen des Kupfer - Zink - Elementes auf Wasser u. arsenhalt. Flüssigkeiten (Gladstone u. Tribe) 114. Wasserstoffentwicklung durch Zink u. Kupfervitriol (Meyer) 435. Krystall. Zinkarseniat (Friedel u. Sarassin) 611. Darst. von Zinkpermanganat (Stolba) 700. Reinigung des Zinkvitriols (Stolba) 700.

Gallium.

Gegenw. von Gallium im käuflichen Zink (Delachanal u. Mermet) 339. Spectrum des Galliums (Boisbaudran) 194. Vork. u. Gewinnung des Galliums (Boisbaudran) 451. 452. Neues Verfahren zur Darst. von Gallium (Boisbaudran) 705. Chem. Reactionen des Galliums (Boisbaudran) 721.

Mangan.

Krystallisirtes Bormangan (Troost und Hautefeuille) 49. Auflösung von Gasen in Mangan (Troost und Hautefeuille) 292. Werthigkeit des Mangans (Laspeyres) 295. Salze des Mangansuperoxydes (Fremy) 307. 532. Magnesium auf Manganchlorür (Kern) 322. Elektr. Leitungsvermögen des Braunsteins (Beetz) 657.

Kobalt.

Einw. von Magnesium auf Kobaltchlorid (Kern) 100. Kobaltammoniumverbindungen (Gibbs) 211. Kieselfluorkobalt (Stolba) 242. Einw. von Zink auf Kobaltlösungen (Boisbaudran) 466.

Nickel.

Nickelmetall (Christofle u. Bouilhet) 634. Vork. von Nickel in Spanien (Melssonier) 650.

Uran.

Neues Uranoxyd (Fairley) 130. Magnesium auf Urannitrat (Kern) 322. Wasserstoffsuperoxyd auf Urannitrat (Fairley) 594.

Indium.

Indium im käuflichen Zink (Delachanal u. Mermet) 339.

Gold.

Empfindliche Reaction auf Gold (Kern) 119. Chlor- und Bromverbindungen des Goldes (Thomsen) 563. Einw. von Sulphocyanidin auf Natriumgoldchlorid (Kern) 579.

Platin.

Spec. Gew. des Platins (Deville u. Debray) 4. Verbindung von Platin, Zinn und Sauerstoff (Delachanal und Mermet) 51. Zersetzung des Wassers durch Platin (Deville u. Debray) 193. Vork. von Platin in Silbermünzen (Rössler) 243. Katalytische Wirkung des Platins u. der Platinoxyde auf die langsame Verbrennung von Gasen (v. Meyer) 273. 625. Verbindung des Siliciums mit Platin (Boussingault) 307. 626. Darst. von Platinschwarz durch Einw. von Glycerin auf Platinchlorid (Zdrawkowitsch) 322. Siliciumplatin (Guyard) 514.

Palladium u. a.

Verh. von Rhodankalium zu Palladiumsalzen (Kern) 146. Siliciumpalladium, -Iridium, -Ruthenium (Boussingault) 307. 626. Magnesium auf Palladiumsalze (Kern) 322. Reactionen von Jod u. Palladiumchlorür auf Ferrocyankalium (Kern) 564. Neue Eigensch. des Palladiums (Coquillion) 738.

Spec. Gew. des Iridiums (Deville u. Debray) 4. Osmium (Deville u. Debray) 467.

Blei.

Zersetzung des phosphors. u. arsens. Bleies durch Salpetersäure (Duvillier) 51. 626.

Silber.

Einw. von Magnesium auf Silbernitrat (Kern) 100. Chem. Wirkung des Lichtes auf Bromsilber (Vogel) 129. 531. Herstellung von Silberspiegel auf Glas (Lenoir) 317. Formen des auf galvan. Wege erhaltenen Silbers (Kirmis) 467. Selen in affinirtem Silber (Debray) 499. Empfindlichkeit des Bromsilbers für grüne Strahlen (Lea) 513. Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd (Fairley) 594. Gew. des Silbers aus Cyansilberlösungen und Reduction des Chlorsilbers (v. Bibra) 595. Silberextraction mittels unterschwefligs. Kalis (Brunton) 745.

Quecksilber.

Zersetzung des weissen Präcipitates durch Jod (Flückiger) 114. Zur Kenntniss der Amalgame (de Souza) 114. 674. Quecksilberreduction in Californien (Patera) 142. Stellung u. Charakter des Quecksilbers (Blanshard) 145. Darst. von krystallis. Schwefelquecksilber (Méhu) 499. Dissociation des Kalomels (Debray) 641. Jodsaures Quecksilberoxyd (Cameron) 674. Spec. Wärme des Quecksilbers (Winkelmann) 737. Einw. von Phosphorwasserstoff auf Quecksilbercyanid (W. R. H.

803. Einw. von Arsenwasserstoff auf Quecksilbercyanid (W. R. H.) 803.

Kupfer.

Sulphide u. Phosphide des Kupfers (Champion u. Pellet) 51. Stellung u. Charakter d. Kupfers (Blanshard) 145. Magnesium auf Kupfersalze (Kern) 322. Einw. von Wasser und einiger Salzlösungen auf Kupfer (Carnelley) 564. 706. Krystall. Kupferarseniat und Kupferphosphat (Friedel u. Sarassin) 611.

Wismuth.

Zersetzg. von Wismuthtrichlorid (Mc. Ivor) 67. (Ostwald) 273. Wismuthverbindungen (Muir) 130. 467. 692. Neue Wismuthsalze (Carnot) 658. Reinigung des Wismuths (Smith) 818.

Cadmium.

Doppelverbindungen der Haloidsalze des Cadmiums (Eder) 514.

Molybdän.

Verhalten von molybdäns. Ammonium zum Licht (Jungk) 754.

Wolfram.

Neue Reactionen für Wolfram (Mallet) 307. Einw. organ. Säuren auf wolframs. Kali und Natron (Lefort) 483.

Tantal u. a.

Oxyfluoride des Tantals (Jolly) 115.

Vanadin zur Bildg. von Anilinschwarz (Guyard) 120. 439. Geschichte des Vanadins (Guyard) 405. Verwendung des Vanadins (Gibbon) 496. Vanadinverbindungen (Gerland) 595. Vork. von Vanadin im Uranit (Bolton) 809.

Oxyfluoride des Niobs (Jolly) 115.

Chlorverbindungen des Titans (Friedel u Guérin) 4. 533. Stickstoffverbindungen des Titans (Friedel u. Guérin) 114. 405. 533. Oxyfluoride des Titans (Jolly) 115. Verb. des Titans zu Eisen (Ackerman) 130.

Legirungen.

Chromeisen und andere Legirungen (Kern) 752.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Oxydation organ. Substanzen durch übermangans. Kali (Berthelot) 68. Amidine (Wallach) 68. Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organ. Verbindungen (Saytzeff) 227. Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen (Fittig) 227. Organ. Säureanhydride u. Säuren (Fittig) 258. Valenz u. Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs (Meyer) 292. Entstehung wasserfreier Säuren aus der fetten u. aromat. Reihe durch Phosphorsäureanhydrid (Gal u. Etard) 323. Oxydation kohlenstoffhaltiger Verbindgn. (Erlenmeyer, Siegel u. Belli) 370. Pyrogene Kohlenwasserstoffe u. Zusammensetzung des Leuchtgases (Berthelot) 409. Werthigkeit als Princip der Classification (Bourgoin) 440. 593. (Le Bel) 593. Unters. über Umlagerungen (Meyer u. Forster) 452. Neue Dimorphie bei organ. Verbindungen (Bodewig) 467. Hydrazine u. ihre Verbindungen (Kolbe) 467. Nomenclatur der Sulphocarbaminsäuren (Henninger) 468. Constitution der Propylenmonochlorhydrine u. Gesetz der Addition der unterchlorigen Säure (Henry) 484. Bildung u. Zersetzung binärer Verbindungen (Berthelot) 518. Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen (Armstrong) 547. Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu organ. Verbindungen (Lössner) 564. Grösse der Atome, Volume und spec. Gewichte organischer Verbindungen (Hermann) 564. Azoverbindungen (Fleischer) 579. Substitution von Chlor u. Brom in organ. Substanzen (Damoiseau) 659. Wirkung des Chlors unter dem Einfluss poröser Kohle (Melsens) 660. Löslichk. von Amylalkohol, Butylalkohol und Essigäther in Wasser (Alexejeff) 786. Zusammensetzung des Steinkohlengases (Dittmar) 803. Einw. der salpetrigen Säure auf Acetanilid (Heintz) 818.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Hydrazinverbindungen der Fettreihe (Fischer) 211. Einfach gebromte Nitrofettkörper (Tscherniak) 260. Säuren auf nitrirte Fettkörper (Meyer u. Locher) 294. Pseudonitrole (Meyer u. Locher) 309. Erschöpfende Bromirung der Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe (Merz u. Wall) 626. Reduction der Säurechloride zu Alkoholen (Djakonow) 754. Einw. zinkorgan. Verbindungen auf Säureverbindungen (Pawlow) 770.

Oxydation des Acetylens durch übermangans. Kali (Berthelot) 68. Einw. von unterchloriger Säure auf Valerylen (Haubst) 68. Derivate des Aethylenoxyds (Demole) 179. Pseudobutylen u. Isobutylen (Butterow) 179.

Reaction der Homologen des Aethylens (Le Bel) 4. Bromallylen (Wagner u. Saytzeff) 130. Bildg. des Propylenchlorhydrates (Markownikoff) 130. Einw. von Kaliumacetat auf Bromvinyl (Kutscharow) 130. Butylen (Grabowski u. Saytzeff) 147. 228. Verwandlung einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die entsprechenden Alkohole (Buttlerow) 147. 323. 501. Neues Chlorpropylen (Reboul) 227. Isomerie der Amylene aus Gährungsamylalkohol (Flavitzky) 309. Darst. von Propylengas (Claus und Kerstein) 547. Amylen

verschiedenen Ursprungs (Wischnegradsky) 595. Verh. von Pseudobutylen u. Amylen zur unterchlorigen Säure (Henry) 660. Acetylendibromür (Sabanejeff) 770. Darst. des normalen Propylenbromürs (Lermontoff) 770. Umwandlung des käuflichen Amylens (Flavitzky) 818. Amylenhydrat (Flavitzky) 819.

Bromderivate der Nitropropane (Meyer und Tscherniak) 294. Tertiäres Nitrobutan (Tscherniak) 309. Nitromethan (Friese) 340. Dinitroverbindungen der Fettreihe (ter Meer) 436. Dinitrobutan (Meyer) 547. Methazonsäure (Lecco) 548. Grenzen der Explosionsfähigkeit von Sumpfgasgemengen (Coquillion) 738.

Alkohole.

Zersetzung des Alkohols und seiner Homologen (Gladstone und Tribe) 68. 385. Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Aethers (Lieben) 294. Charakterist. Eigensch. der mehratomigen Alkohole (Lorin) 340. Formeln der Alkohole (Odling) 547. Einw. von Oxalsäure auf einatomige Alkohole (Cahours u. Demarcay) 714. Einw. von Sulphurylchlorid auf Alkohole (Hehrend) 770.

Paraldol (Wurtz) 675.

Methylnitrolsäure (Tscherniak) 325.

Aethylalkohol auf Oxalsäure (Cahours u. Demarcay) 714. Einw. des Broms auf Natriumäthylat (Barth) 803.

Propylalkohol auf Oxalsäure (Cahours u. Demarcay) 714.

Umwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol (Wagner und Saytzeff) 115. Butylalkohol auf Oxalsäure (Cahours u. Demarcay) 714.

Amylalkohol (Le Bel) 328. 548. Aethylpropylcarbinol (Völker) 354. 786. Methylpropylcarbinol (Bielohoubek) 533. Einw. von Natriumhydrat auf Gährungsamylalkohol (Balbiano) 786. Amylalkohol auf Oxals. (Cahours u. Demarcay) 714.

Allyldimethylcarbinol (Saytzeff) 194. 819. Diallylmethylcarbinol (Saytzeff u. Sorokin) 293.

Secundärer Alkohol (Kanonikoff u. Saytzeff) 147. 228. Diallylcarbinol (Saytzeff) 147. 228. 818.

Amylglykol (Wagner u. Saytzeff) 130 (Flavitzky) 818. Butylglykol (Grabowski u. Saytzeff) 147. 228. (Nevole) 228. 660. Umwandlung des Cyanäthylens in Butylglykol (Nevole und Tscherniak) 228. Umwandlung des Isobutylglykols in Aldehyd (Nevole) 324. Darst. des Glykols (Lietzenmeyer) 385. 803. Darst. des Aethylenglykols (Börnstein; Demole) 452. 595. Propylenglykol (Völcker u. Bielohoubek) 533. Einw. des Wassers auf die Glykole (Nevole) 675.

Ueber die polyatomigen Alkohole (Lorin) 36. Zur Kenntniss des Nitroglycerins (Beckerhinn) 228. 675. 771. Einw. des Wassers auf Glycerin (Nevole) 324. Jodwasserstoffsäure auf Quercit (Prunier) 485. Glycerinphosphorsäure (Thudichum und Kingzett) 536. 692. Zersetzung von Glycerin durch Zinkstaub (Claus u. Kerstein) 547. Reines krystallisirtes Glycerin (van Hamel Roos) 660. Gefahrlose Bereitungsweise des Nitroglycerins (Böttger) 668. Glycinderivate (Kraut) 706. Gährung des Glycerins (Fitz) 787.

Aether.

Verbindung von Methyloxyd u. Chlorwasserstoff (Friedel) 36. Zersetzung der Formine mehratomiger Alkohole unter Entw. von Kohlenoxyd (Lorin) 340. Zersetzung des Essigäthers durch Wärme (Oppenheim und Precht) 354. Acetessigäther u. Oxyuvitinsäure (Oppenheim und Precht) 354. Schwefelsäureäther (Mazurovska) 370. Borsäureallyläther (Councler) 405. Einw. von äthylkohlens. Natrium auf Chlorkohlensäureäther (Wyss) 579. Octyläther (Möslinger) 615. Oxydation des Acetessigäthers (Emmerling und Oppenheim) 644. Neuer Aether der Acetessigäther (Emmerling u. Oppenheim) 644. Anilin auf Acetessigäther (Oppenheim u. Precht) 645. Verbindung von Aethern mit wasserfreien Metallchloriden (Bedson) 660. Derivat des Acetylvalerliansäureäthers (Demarçay) 675. Oxalsäureäther der fetten Alkohole (Cahours und Demarçay) 714. Darst. von Chloräthyl (Krüger) 754.

Einw. von Jodwasserstoffs. auf die gemischten Aether (Silva) 36. 341. Octyläthyläther (Möslinger) 615.

Einw. von Allyljodür und Zink auf Oxaläther (Paterno und Spica) 870. Neue Bildung von Jodoform, Bromoform etc. (Rice) 468. Verh. des Hexyljodids bei durchgreifender Chlorirung (Krafft) 627. Amyljodid aus käuflichem Amylen (Wischnegradski) 818.

Sebacinsäureäther der fetten Alkohole (Neison) 68. 660. Flammenreaction des Borsäureäthers (Weith) 164. Kalium auf bernsteins. Aethyl (Remsen) 309. Santonsäureäther (Sestini) 660.

Brom auf Aethylenchlorhydrat (Demole) 420. Constitution der Propylenchlorhydrine (Henry) 484. Producte der Einw. von Chlor auf Propylen (Bielohoubek) 533. Ein Fall von Umlagerung in der Fettreihe (Demole) 611.

Säuren.

Fette Säuren u. Chloride (Berthelot u. Louguinine) 113. Erstarrungspunkte der Fette (Heints) 819. Säuren der Fettreihe (Krafft u. Chappuis) 644. Fette Säuren (Hatcher) 871. Substituirte Amidosäuren (Brühl) 195. Umwandlung von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ (Goldschmiedt) 675.

Darst. von krystall. Ameisensäure (Lorin) 36. Darst. von Ameisens. aus mehratom. Alkoholen u. Oxalsäure (Lorin) 340. Elektrolyse der Ameisens. (Bunge) 819. Einw. von Metallbasen auf Monochloressigsäure (Schreiber) 580. Darst. wasserfreier Essigsäure (Gal und Etard) 323. Darst. von essigs. Ammonium (Smit) 68. Darst. von freier Dichloressigsäure (Wallach und Oppenheim) 708. Darst. der Trichloressigsäure (Clermont) 69. Darst. von

Essigsäureanhydrid (Kannonikoff u. Saytzeff) 129. Diacetyl (Christomanos) 211. Acetylcyanür (Fileti) 211. Derivate der Dehydracetsäure (Oppenheim u. Precht) 354. 645. Oxydation von Glykokoll, Leucin und Tyrosin (Drechsel) 179. Sarkosinsäure (Reichardt) 293. Methylamidopropionsäure und Homokreatin (Lindenberg) 308. Propylnitrolsäure (Meyer und Lecco) 405. Umwandlung von Normalbutters. in Isobutters. (Erlenmeyer) 436. Octylschwefelsäure (Möslinger) 615. Dichte des Leucins (Engel und Vilmain) 36. Einw. von nascirendem Wasserstoff auf Cyanessigsäure (Engel) 69. Verbindung von Cyanamid mit Taurin (Engel) 69. Margarylchlorid u. dessen Derivate (Villiers) 141. Zersetzung der Stearinsäure (Johnston) 51. 385. Nitrostearinsäure (Champion u. Pellet) 37. Cerotinsäure aus Bienenwachs (Schalfeef) 293.

Acetylsulphocyanür (Miquel) 37.

Verh. der Monochlorcrotons. geg. Cyankalium (Claus u Beuttel) 243

Crotons. u. Isocrotons. auf Jodwasserstoff (Fittig) 706. Diallylmethylcarbinol (Saytzeff u. Sorokin) 819.

Benzolformel (Ladenburg) 246.

Metakrylsäure auf Bromwasserstoff (Fittig) 227.

Brenzterebins. auf Bromwasserstoff (Fittig) 227. Hydrosorbins. auf Bromwasserstoff (Fittig) 227.

Sorbinsäure auf Bromwasserstoff (Fittig) 227.

Roher Schellack (Hertz) 293. Oxybrenzweinsäure (Demarçay) 499. Einw. von Brom auf Milchsäure (Grimaux) 515. (Klimenko) 308. 516. Schwefelmilchsäure (Böttinger) 627. Darst. der Glykolsäure (Fittig und Thomson) 708.

Synthetische Pyroweinsäure (Lebadeff) 116. Elektrolyse von Oxalsäuresalzen (Bunge) 195. Diallyloxalsäure (Saytzeff) 195. Aethyl- und Methyloxamethan (Wallach u. West) 276.

Glyoxalin (Wyss) 819. Verhalten der Körper $C_{12}H_{16}O_6$ zu Phosphorchlorid (Remsen) 179. Bernsteinsäurereihe (Bourgoin) 386. Asparaginsäure (v. Knieriem) 424. Bernsteinsäure in unreifen Trauben (Brunner u. Brandenburg) 612. Asparagin u. Asparaginsäure (Guareschi) 771.

Glutaminsäure (Habermann) 211. 676. Normale Brenzweinsäure (Reboul) 436. Normale Pyroweinsäure (Markownikoff) 548. (Dittmar) 772. Derivate der normalen Pyroweinsäure (Reboul) 660. Isomere Weinsäuren (Markownikoff) 692. 728.

Sebacins. Kobalt (Neison) 341. 644.

Maleïnsäure auf Bromwasserstoff (Fittig) 227. Fumarsäure auf Bromwasserstoff (Fittig) 227. Chlor auf citracons. und mesacons. Natrium (Morawski) 262. 294. 324. Umwandlung von Fumarsäure in Aepfelsäure (Loidl) 533. Fumars., Maleïns., Citracons. und Mesacons. auf Jodwasserstoff (Fittig) 706.

Zersetzung des brenztraubens. Bariums durch Wasser (Böttinger) 69. Brenztraubensäure (Böttinger) 564. Zink auf Brenztraubensäure (Böttinger) 627. Salze der Glycerinsäure (Garzarelli-Thurnlak) 692.

Optisch active Aepfelsäuren (Bremer) 69 Tartronsäure; Molecularstructur der Glycerinsäure (Sadtler) 309. Tartronamiasäure (Menschutkin) 627. 708.

Aconitsäure aus Adonis vernalis (Linderos) 725. Bromwasserstoff auf Aconitsäure (Sabanejeff) 787.

Zur Chemie der Weinsäure (Waringlon) 69. 354. 574. Trockene Destillation der Weinsäure (Böttinger) 534. Condensation der Brenztraubensäure (Böttinger) 580.

Nitrocitronensäure (Champion u. Pellet) 37. Zur Chemie der Citronensäure (Waringlon) 69. 354. 574. Zusammensetzung der Citronsäure (Fleischer) 772.

Oxydationsproduct des Glykogens (Chittenden) 692.

Trockene Destillation von schleims. Aethylamin (Bell) 615. Derivate der Schleimsäure (Fittig u. Heinzelmann) 709.

Aldehyde.

Oxydation des Aldehyds durch übermangans. Kali (Berthelot) 68. Zersetzung von Aldehydammoniak (Lubavin) 147. Einw. von Chlor und Brom auf den Aldehyd der Aethylreihe (Pinner) 164. Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen (Erlenmeyer) 276. Aldehydadditionsproducte (Schiff) 341. 420. Zinkäthyl auf Acetaldehyd (Wagner) 468.

Pikolin (Ramsay) 787. Glycerinaldehyd (Renard; Henninger) 841. Einw. von Blausäure auf Akroleïn (Gautier u. Crommydis) 627.

Chloralid (Wallach) 69. Crotonchloral (Pinner) 69. Verh. des Chloralchloroforms geg. Licht und Luft (Schacht) 95. Einw. von Blaus. auf Chloral u. Crotonchloral (Pinner u. Bischoff) 164. Reactionen des Chlorals (Amato) 213. Amide des Chlorals (Cech) 341. Synthese des Chloralids (Wallach und Heymer) 420. Zersetzung des Chloralhydrates durch Wärme (Naumann) 580. Trichloralcyanid (Cech) 580. Synthese chloralidähnlicher Körper (Wallach und Hansen) 722. Synthese der Bromalide (Wallach u. Reinecke) 722. Einw. von Kaliumsulphhydrat auf Chloralhydrat (Michael) 772. Chloralcyanidcyanat (Cech) 772. 787. Verbindung von Chloral mit Acetylchlorür (Curie u. Millet) 803.

Ketone.

Secundärer Hexylalkohol (Oechsner) 100. Oxydation des Isopropylketons (Popoff) 147. Condensationsproducte des Acetons (Claisen) 309. Aethylpropylketon (Völker) 354. 786. Dipseudopropylketon und Methylpseudopropylketon (Münch) 420. Oxydation des Pinakolins (Lawrenowitsch) 754. Butyron (Tawildarow) 787.

Mercaptane.

Unters. über die Sulphine (Cahours) 51. Mercaptide und Aethylsulphüre (Claesson) 214. Octylsulphid (Möslinger) 615.

Metallorganische.

Metallderivate des Cyanamids u. Dicyandiamids (Engel) 53. Verbindungen von Aether mit wasserfreien Metallchloriden (Bedson) 69. Methyl- u. Benzylselenverbindungen (Jackson) 195. Einw. von Jod u. Aluminium auf Aether (Gladstone u. Tribe) 627. Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Alkoholen und Aethern (Williams) 628.

Amine, Phosphine Sulphine.

Vork. von Methylamin (Schwarz) 5. Dichloräthylamin (Tscherniak) 53. Leukaurin (Lewis) 70. Tetramethylammoniumeisencyanür (Barth) 70. 580. Einw. von Chlorkalk auf Amine (Tscherniak) 248. Constitution der Ammoniumverbindungen u. des Salmiaks (Meyer u. Lecco) 276. Rückverwandlung des Triacetonamins in Diacetonamin (Heintz) 486. Ammoniumverbindungen (Lossen) 612. Structurformel des Hydroxylamins (Lossen) 694. Salze. Glykosamin (Ledderhose) 722.

Octylphosphin (Mösinger) 615.

Isomerien bei organischen Sulphinverbindungen (Krüger) 754.

Amide, Imide.

Darst. von Acetamid (Smit) 70. Einw. von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren (Wallach und Hoffmann) 82. Imidosulphonsäure (Berglund) 276. Chlor auf Acetamid (Prevost) 628. Einw. von Phosphorpentabromid auf Säureamide (Wallach u. Oppenheim) 722.

Derivate des Succinimids (Menschutkin) 580. 692.

Kohlenhydrate.

Inversion des Rohrzuckers (Fleury) 5. 113. 841. Umwandlung der Stärke in Zucker (Bondonneau) 6. Bildung des Zuckers in der Zuckerrübe (Duchartre) 38. (Pasteur) 38. (Boussingault) 38. (Berthelot) 38. Hydrocellulose (Girard) 83. Umwandlung der Stärke durch Diastase (Petit) 83. Umsetzung der Stärke in Zucker etc. (Dahlen) 118. Opt. Inactivität eines Zuckers (Girard u. Laborde) 164. Umwandlung des Rohrzuckers in Rohzucker etc. (Müntz) 164. Galaktose (Fudakowski) 179. Structur der Glykose (Kolli) 179. Elemente des Invertzuckers (Girard und Laborde) 213. (Maumené) 213. Umwandlung des Rohrzuckers beim Erwärmen (Lund) 294. Zuckerbildung im Harn nach Genuss von Nitrobenzol (v. Mering; Haas) 311. Umwandlg. von Rohrzucker in Milchsäure (Schützenberger) 324. Reducirender Zucker in Rohzucker (Müntz) 324. Ueber einen neuen Zucker aus Glycerin (Renard) 341. Maltose (Sullivan) 354. 660. Einw. von Malzextract auf Stärke (Sullivan) 354. 564. Umwandlung stärkemehlhaltiger Substanzen in Zucker (Griessmayer) 386. Spec. Drehungsvermögen des Traubenzuckers (Tollens) 420. 804. Raffinose, neue zuckerartige Substanz (Loiseau) 470. Darst. von chem. reinem Traubenzucker (Neubauer) 516. Identität der Trehalose und Mykose (Müntz) 518. Pararabin (Reichardt) 628. Agar-Agar (Reichardt) 628. Cellulosegährung (Duriu) 663. 679. Krystallisation des Zuckers (Flourens) 666. Verh. der Cellulose zu den alkalischen Erden (Weiske) 676. Rotationsvermögen des Rohrzuckers (Calderon) 677. Darst. der Lävulinsäure und über Carragheenzucker (Bente) 709. Entfärbung der Jodstärke (Vogel) 738. Inosit (Külz) 809.

Cyanverbindungen.

Dithiocyansäure (Fleischer) 164. Doppelsalze des Rhodanammoniums (Fleischer) 213. Melamin (Claus u. Henn) 195. Krystallform des schwefels. und milchs. Guanidins (Bodewig) 195. Krystallform u. Circularpolarisation des kohlens. Guanidins (Bodewig) 195. Zersetzg. von Schwefelcyanammonium beim Erhitzen (Claus u. König) 195. Propylen- und Isopropylenguanamin (Nencki) 258. Condensationsproducte des valerians. u. caprons. Guanidins (Bandrowski) 259. Spaltungsproducte des Acetoguanamins (Nencki) 259. Constit. der Guanamine (Nencki) 260. Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumcyamid (Gerlich) 405. Cyansäureverbindungen (Fleischer) 405. Verh. von Cyanamid etc. beim Erhitzen (Drechsel) 420. Quecksilberoxyrhodanid (Phillip) 420. Methenyldiphenyldiamin (Weith) 437. Acetylpersulphocyansäure (Clermont) 452. Einw. der Fettalkohole auf Benzoylsulphocarbimid (Miquel) 516. Sulphocyansilicium (Miquel) 516. Constitution der Fulminate (Steiner) 548. Jodcyan auf Amide (Hübner u. Frerichs) 549. Classification der Cyanverbindungen (Lupton) 565. Constitution der Cyansäure (Michler) 581. Constitution der Cyansäure u. Cyanursäure (Claus) 581. 709. Constitution der Guanamine u. der Cyanverbindgn. (Nencki) 581. 804. Structur der Cyansäureverbindgn. (Fleischer) 581. 804. Gefahrlose Bereitung des knalls. Silberoxyds (Böttger) 668. Zersetzung des Cyankaliums etc. in Kohlensäure, Luft und Wasserstoff (Naudin und Montholon) 676. Freiwillige Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure (Girard) 676. Geschwefelte Harnstoffe (Clermont und Wehrlin) 676. Sulphocyanphosphor und Sulphocyanarsen (Miquel) 692. Pseudosulphocyan (W. R. H.) 692 Einw. alkohol. Kalilösung auf Senföle (Schiff) 739. Einw. von Brom auf Phenylsenföl (Proskauer u. Sell) 772. Verh. des Melams geg. Schwefelsäure (Jäger) 804.

Derivate der Kohlensäure.

Synthet. Untersuch. über die Harnsäuregruppe (Grimaux) 84. Constitution der Harnsäure (Phillips) 84. Gemischte Sulphocarbamide (Weith) 84. Carboäthylphenylimid (Weith) 84. Phenylsulphoharnstoff (de Clermont) 84. 309. Mehrfach-substit. Harnstoffe (Michler) 101. 405. 549. Schwefelung der Harnstoffe (Miquel) 181. Diäthylharnstoff (v. Zotta) 195. Chlor- und Bromsulphoharnstoff (Claus u

Siegfried) 195. Sulphoharnstoff (Claus und König) 195. Verbindungen von Sulphoharnstoff mit Metallsalzen (Maly) 245. Ferment des Harnstoffs (Musculus) 247. Sulphoharnstoffverbindungen (Claus und Rimbach) 260. Constitution d. Harnstoffs und der Harnsäure (Mallet) 309. 486. Einw. von Ammoniaken auf die Sulphocyanüre der Säureradicale (Miquel) 371. Oxalursäureäther (Salomon) 372. Harnsäureäther (Hill) 379. Einw. von alkohol. Ammoniak auf substituirte Harnstoffe (Claus und Mählmann) 549. Sulphodicarbonsäure (Welde) 612. Hydurylsäure (Murdoch und Döbner) 644. Aether der Harnsäure (Hill) 644. Synthese des Alantoins (Grimaux) 660. Metallderivate des Hydroxylharnstoffs (Hodges) 692. Einw. des unterchlorigsauren Natriums und Calciums auf Harnstoff (Yvon) 692. Spaltung der Uroxans. (Medicus) 709. Dixylylsulphoharnstoff und Xylensenföl (Hofmann) 758. Darst. d. Harnstoffs (Loughlin) 768.

Darstellung disubstituirter Harnstoffe (Weith) 581. Reactionen des Carbodiphenylimids (Weith) 581.

Einw. von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf einige Amide (Kretzschmar) 233.

Benzylharnstoff u. Benzylsulphoharnst. (Paterno und Spica) 213.

Dialurs. Salze (Menschutkin) 708.

Reihe der aromatischen Körper.

Allgemeines.

Elektrolyse der Körper aus der aromatischen Reihe (Goppelsröder) 19. Polemisches und Theoretisches geg. Hübner (Ladenburg) 101. 371. Aromatische Hydrazin-Verbindungen (Fischer) 116. 595. 805. Thioprussiamsäuren (Claus u. Seippel) 164. Lagerung d. Wasserstoffatome im Benzol (Hübner) 245. Aromat. Verbindungen, welche die Fällung d. Kupferoxydhydrates durch Alkalien verhindern (Weith) 372. Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulphosäuren (Wallach und Huth) 406. Bau und Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen (Witt) 421. Bestandtheile d. Tolubalsams (Busse) 581. Einwirk. aromat. Substanzen auf überschüssiges Chlorjod (Merz u. Ruoff) 612. Einwirk. organ. Substanzen auf jodhaltiges Brom (Merz u. Gessner) 618. Constitution der Benzolderivate (Wroblewsky) 629. Einleit. zu den aromat. Nitroverbindungen (Austen) 723. Erschöpfende Bromirung aromatischer Substanzen (Gessner) 804. Erschöpfende Chlorirung aromat. Substanzen (Ruoff) 804.

Kohlenwasserstoffe.

Darst. condensirter Kohlenwasserstoffe (Smith) 406. 709.

Einfluss von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandtheilen bei dem Eintritte neuer Gruppen (Augustin und Post) 68. Metachlornitrobenzol (Laubenheimer) 84. Constitution d. Benzols (Rilliet u. Ador) 84. Benzolkalium (Abeljanz) 197. Trinitrobenzol (Hepp) 386. Tetrachlorbenzol (Beilstein u. Kurbatow) 452. Ammoniak auf Chloracetylbenzol (Wallach u. Dyckerhoff) 454. Krystallform u. optische Eigenschaften der isomeren Dinitrobenzole (Bodewig) 500. Diazoverbind. (Griess) 516. Dinitroparadibrombenzole (Austen) 516. 595. Nitrometachlornitrobenzol u. Derivate; Metachlornitrobenzol (Laubenheimer) 549. Benzol im leichten Harzöl (Smith) 565. 709. Metachlorbenzol (Beilstein u. Kurbatow) 709. Trichlorbuttersäure (Garzarelli-Thurnlak) 739. Neubildung des Azobenzols (Anschütz und Schultz) 778. Jodirte und bromirte Azoverbindungen des Benzols (Gabriel) 787. Gesetzmässigkeiten bei der Substitution des Benzols (Nölting) 805. Einw. v. Antimonchlorür auf Azobenzol (Bogdanoff) 820.

Blutlaugensalz gegen Diazobenzol (Griess) 245. Ammoniak auf Chloracetylbenzol (Städel und Rügheimer; Wallach) 453. 565.

Substituirte Benzylverbindungen (Jackson und Lowry) 147. Ersetzbarkeit des Broms in den 3 Brombenzylbromiden (Jackson) 613. Halogenderivate der isomer. Nitrotoluole (Wachendorff) 773.

Styrol und Cinnamol (van't Hoff) 182. Styrax (van't Hoff) 773. Rotationsvermögen des Styrols (Berthelot) 324. Azonitroäthylmetanitrophenyl (Hallmann) 341.

Mesitylen (Ladenburg) 164. Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröles (Jacobsen) 277. Isoxylol (Gundelach) 437. — Isotolylchlorid (Gundelach) 437. Propylisopropylbenzol (Paterno u. Spica) 661.

Aethylphenylacetylen (Morgan) 54. 387. Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols (Wroblevsky) 406.

Tolylphenyl (Carnelly) 53. α- und β-Dibenzylbenzol (Zincke) 181. Oxydation d. Dibenzyls (Leppert) 197. Amyltoluol (Pabst) 406.

Gemischte Azoverbindung aus Diazobenzol und einem Natriumnitromethanderivate (Friese) 340. Gemischte Azoverbindungen (Meyer) 341.

Phenole.

Analyt. und toxikol. Unters. über die Carbolsäure (Jacquemin) 45. Verbindung v. Phenol mit schwefels. Chinin (Cotton) 84. Einwirk. von schwefligs. Kalium auf die Haloidderivate des Phenols (Armstrong u. Harrow) 84. 644. Einwirkung von Salpeters. auf Tribromphenol (Armstrong und Harrow) 84. 644. Azophenol (Jäger) 84. Phenylphosphorsäuren u. Chloride (Jacobsen) 85. Physikal. Eigenschaften der Salze u. Aether der drei isomeren Mononitrophenole etc. (Post u. Mehrtens) 85. Benzylchlorid auf Dinitrophenol (Goldstein) 181. Chlorkohlensäure-Aether auf Amidophenol (Grönvick) 198. Diazoverbindungen (Griess) 516. Einwirk. von Chloroform auf Phenole (Reimer u. Tiemann) 565. 756. Einwirk. von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol (Reimer und Tiemann) 756. Neue Phenolfarbstoffe (Reichl) 773. Einw. schmelzenden Kalis auf Ortho-

chlorphenol (Nölting) 806. Condensationsvorgänge in der Orthoreihe (Ladenburg) 820.
Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Orthoamidophenol (Dünner) 406. Dijod- u. Dibromnitroxysulphobenzid (Annaheim) 516. Krystallgestalt, spec. Gew. etc. des Oxysulphobenzids (Annaheim) 709.
Neuer Kresolfarbstoff (Annaheim) 534.
Metaxenol (Armstrong u. Gaskell) 565. Xylenol (Lako) 693.
Nitrosothymol und Derivate (Schiff) 85. Carvol (Flückiger) 406.
Dioxybenzoësäure (Böttinger) 246. Aetherart. Derivat des Resorcins (Barth) 354. Darst. des Hydrochinons (Weselsky u. Schuler) 709. Resoreindisulphosäure (Piccard) 806.
Orcein (Liebermann) 147. Darstellung eines zweiatomigen Phenols des Xylols (Gundelach) 693.
Mairogallol (Lewis) 213. Chlor auf Pyrogallol (Groves u. Stenhouse) 213. Mono- u. Diäthylpyrogallol (Benedikt) 228.
Rosolsäure (Graebe u. Caro) 198; (Liebermann u. Schwarzer) 565.

Alkohole.

Einwirkung von Sulphurylchlorid auf Benzylalkohol (Behrend) 770.
Chlorcyan auf Cuminalkohol (Spica) 213.
Normaler Phenyläthylalkohol (Radziszewski) 372.

Aether.

Phtalin u. Phtalideïn des Phenols (Baeyer) 740. Verbind. der Phtalsäure mit den Phenolen (Bayer) 79; (Fischer) 787. Einw. von Silbernitrat auf Benzyljodid (van Renesse) 806. Zwei Aethylderivate d. Salicylsäure (Göttig) 806.

Aldehyde.

Aromatische Aldehyde (Reimer) 387. Aldehydverbindungen (Hepp und Spiess) 787. Nitrobenzoyl (Lippmann u. Hawliczek) 806. Künstliches Bittermandelöl (Lippmann und Hawliczek) 806.
Isotolylaldehyd (Gundelach) 437. Terephtalaldehyd (Grimaux) 517. Benzylalkohol auf Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 714.
Zur Beurtheilung d. Salicylsäurefrage (Hempel) 147. Chloroform auf alkalische Phenolate (Reimer u. Tiemann) 565.

Säuren.

Benzoylsulphocyanür (Miquel) 37. Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulphosäure (Barth u. Senhofer) 101. 676. Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure (Salkowski) 181. Tricarbonsäure (Böttinger) 102. Sulphopara- u. Sulphometabrombenzoësäuren (Böttinger) 246. Darst. wasserfreier Benzoësäure (Gal und Etard) 323 Dichlorbenzoësäuren (Beilstein) 325. Nitrobenzoësäuren (Fittica) 565. Aethylnitrat auf Benzoësäure (Fittica) 565. Einw. von Chloroform auf aromat. Oxysäuren (Reimer und Tiemann) 756. Einw. von Cyankalium auf die beiden isomeren Orthonitrometabrombenzoësäuren (van Renesse) 806.
β-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid (Rotering u. Zincke) 500.
Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure (Böttinger) 386.
Zersetzung der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure (Griess) 566. Sulphoparabrombenzoës. (Böttinger) 246. 566. 740.
Metachlorsulphobenzolsäure (Kieselinsky) 278. Parachlorsulphobenzolsäure (Goslich) 309. Parabromsulphobenzolsäure (Goslich) 325. Constitution der Amidosulphobenzolsäuren (Limpricht) 325. Synthese organ. Säuren mittels Chlorkohlenoxyd (Michler) 387. Derivate der Metamidosulphobenzols. (Limpricht und Beckurts) 421. Bromsulphobenzolsäuren (Lenz) 437. Sulphobenzolsäuren (Limpricht) 452. Orthobromsulphobenzols. (Bahlmann) 486. Metamidosulphobenzolsäure und Bromsulphobenzolsäuren (Beckurts) 486. Brom auf Orthoamidosulphobenzols. (Limpricht) 486. Phenolmetasulphosäure (Barth und Senhofer) 500. 613. Sulphosäure der Parachlorbenzoës. (Cöllen) 549. 740. Benzoldisulphos. (Körner und Monselise) 661.
Phosphenylbromid und Derivate (Michaelis und Köhler) 421. Erhitzen von Phosphenylsäure u. Nitrophosphenyls. mit Natronkalk (Michaelis und Benzinger) 437. Amido- und Diazophosphenylsäure (Michaelis und Benzinger) 437. Phosphenylsulphochlorid (Köbler u. Michaelis) 629.
Dinitroparatoluyls. und Paratoluyls. (Brückner) 148. Metatoluylsäure (Brückner) 406. Monobromparatoluyls. (Brückner) 406.
Sulphosäuren und gechlorte Sulphosäuren des Xylols (Gundelach) 438.
Amidocuminsäuren (Paterno u. Fileti) 213. Nitrocuminsäure (Paterno u. Fileti) 213.
Umwandlung d. Paraoxybenzoësäure in Salicylsäure (Kupferberg) 277. Zur Kenntniss der Salicyls. (Vogel) 354. Salicylsaures Natron (Binz) 439. Sublimirte Salicyls. (Biel) 566. Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicyls. und Kohlensäure (Ost) 676.
Isomere Sulphosalicylsäuren (Remsen) 197.
Hydroxybenzoësäure (Emmerling und Oppenheim) 341.
Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure (Tiemann u. Matsmoto) 613. Einw. der Salpeters. und der Halogene auf die Oxyuvitinsäure (Emmerling u. Oppenheim) 644. Veratrins. und Veratrol (Körner) 662. Constitution der Abkömmlinge der Coniferyl- und Vanillinreihe (Tiemann und Mendelsohn) 740.
Abkömmlinge d. Ellagsäure (Rembold) 102. 581. Condensationsproduct der Gallussäure (Oser und Flögel) 246. Gerbsäure aus den Hopfenzapfen (Etti) 261. Gerbsäuren der Eiche (Oser) 262. Chinaessigs. Calcium (Gundelach) 486.
Uvitonsäure (Böttinger) 102. Uvitinsäurederi-

vate (Böttinger) 618. Oxyuvitinsäuren (Oppenheim) 618. Uvitinsäurebildung (Emmerling und Oppenheim) 644.

Amine, Phosphine etc.

Derivate v. Diaminen (Ladenburg) 246. Secundäre Monamine (Girard u. Willm) 267. Farbstoffe aus Phenylendiamin (Krause) 581. Aethylhydroxylamin und Methylhydroxylamin (Lossen u. Zanni) 694. Einw. von Anilin auf Nitrobenzol (v. Dechend u. Wichelhaus) 102. Anilinschwarz (Guyard) 120. 439. 470; (Coquillion) 164; (Goppelsröder) 165. 501; (Rosenstiehl) 325. 457. Dimethylanilin auf Rosanilin (Nietzki) 125. Di- und Trichloranilin (Beilstein u. Kurbatow) 130. Ammoniak auf Rosanilin (Jacquemin) 181. Darst. von reinem Anilin (Rosenstiehl) 228. Isomere Rosaniline (Rosenstiehl) 246. 629. Chloral auf Anilin (Amato) 246. Metamorphosen der methylirten Rosaniline (Girard u. Willm) 325. Amidin einbasisch. organ. Säuren (Bernthsen) 406. Elektrolyse der Derivate des Anilins, Phenols etc. (Goppelsröder) 452. Chlornitraniline (Beilstein u. Kurbatow) 501. Nitroparadibromanilin (Austen) 516. Phosphortrichlorid auf Dimethylanilin (Hanimann) 581. α-Dinitrochlorbenzol auf eine alkohol. Schwefelwasserstoffanilinlösung etc. (Willgerodt) 581. 710. β-Dinitroparabromanilin (Austen) 595. Rosanilin (E. u. O. Fischer) 596. Rosanilin und Rosolsäure (Zulkowsky) 629. Jodschwefel auf Anilin (Merz und Schmidt) 629. Anilin auf Acetessigäther (Oppenheim und Precht) 645. Dichloranilin, Chlornitraniline etc. (Beilstein und Kurbatow) 709. α-Xylidin, Nitroxylidin, Xylendiamin (Hoffmann) 758.

Verbindungen der Elemente d. Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe (Michaelis) 549. Darst. v. Triamidotriphenylphosphin (Hanimann) 581. Aromat. Arsenverbindungen (Michaelis) 806.

Amide, Imide, Nitrile.

Chlor auf Acetanilid (Beilstein und Kurbatow) 116. Paratoluylamid (Spica) 230. Salpetr. Säure auf Acetanilid (Fischer) 438. Dibenzamid (Barth und Senhofer) 500. 613. 629. Orthonitracetanilid (Grethen) 549. Metanitrobenzanilid (Mears) 549. Metanitrobenzanilid; Anhydrobenzoyldiamidobenzol (Sennewald) 549. Jodcyan auf Amide (Hübner u. Frerichs) 549. Oxydation d. Diphenylsulphoharnstoffs (Fleischer) 579. Diäthyl- u. Dimethylbenzamid (Hallmann) 582. Neue Classe von Farbstoffen (Lauth) 645. Elektrochemische Unters. über die Benzolderivate (Goppelsröder) 677. Dichloracetanilid (Beilstein und Kurbatow) 709.

Reactionsfähigk. d. Säureimidchloride (Wallach und Leo) 728. Einwirk. von Phosphorpentachlorid auf Acettoluidid (Wallach und Fassbender) 740. Acetxylidid und Nitracetxylidid (Hoffmann) 758.

Aromat. Nitrile (Merz u. Schelnberger) 148.

Benzhydroxamsäureäthylester (Waldstein) 595. Doppelsalze der Hydroxamsäuren (Hodges) 692. Ester der Hydroxamsäuren (Lossen und Zanni) 694.

Mercaptane.

Oxymercaptane (Biedermann) 130. Dinitrosulphobenzid (Schmid und Nölting) 218. Diphenylendisulphid (Stenhouse) 325.

Ketone.

Synthese aromatischer Ketone mittels Chlorkohlenoxyds (Michler) 549. Acetophenonchlorid (Dyckerhof) 740.

Isoäpfelsäure (Schmoeger) 646.

Styrolgruppe.

Phenylbutylen (Radziszewski) 277. Gemengtheile des flüssigen Styrax (v. Miller) 309.

Zimmthydroxamsäure u. Dizimmthydroxamsäure (Rostoski) 19. Bildung von Cumarin, Cinnamylsäure etc. (Perkin) 54. Metallderivate des Cumarins (Williamson) 102. Milchsaft von Plumiera acutifolia (Oudemans) 454. Milchsäure aus Inosit (Vohl) 627. Zimmts. u. Jodwasserstoff (Fittig) 706.

Phenyl-Acetylengruppe.

Derivate des Anethols (Landolph) 182. Relative Constitution des Eugenols (Wassermann) 183. Vanillinsäure und Vanillin (Tiemann) 183. Vanillin aus Eugenol (Erlenmeyer) 183. Fulminursaure Salze (Davy) 341. Verbindungen der Coniferyl- und Vanillinreihe (Tiemann) 345. Tetraphenyläthan u. Tetraphenyläthylen (Städel) 517.

Diphenylgruppe.

Diphenyl (Christomanos) 214. Oxydation des Ditolyls (Döbner) 277. Darstellung von Diphenyl (Smith) 406. 709. Azoderivate des Diphenyls (Wald) 583.

Diphenyl u. Diphenylin (Schultz) 517.

Benzylphenol (Paterno u. Fileti) 214. Substitutionsproducte d. Hydrocörulignons (Hayduck) 582. Diphenylendisulphid (Graebe) 214.

Derivate des Lepidens (Zinin) 131. Bildung des Diphenylcarbinols (Zagumennoy) 487. Körper der Hydrobenzoin- und Stilbenreihe (Zincke u. Forst) 694.

Alkohol. Kali auf Benzophenon (Sagumeni) 294. Derivate d. α- u. β Dibenzoylbenzol (Wehnen) 341. Derivate des Paratolylphenylketons (Thörner) 422. Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen (Städel) 517.

Diphenyldicarbonsäure aus Ditolyl (Döbner) 277. Umwandlung v. Ketonsäuren in Hydrosäuren (Rotering und Zincke) 341.

Indigogruppe.

Gaultherylen (Biedermann) 102. Dampfdichte des Indols (Nencki) 102. Zur Geschichte des Indols (Nencki) 348. Terpen des Petersilienöles (v. Gerichten) 261. Entfärbung der Indigolösung etc. durch Schwefelverbindungen

(Schaer; Schmidt; Weith) 355. Gruppe des Terpentinöls und Camphers (Meyer u. Spitzer) 613. Synthese des Indigblaus (Wichelhaus) 647; (Emmerling und Engler) 787. Bereitungsweise und Eigensch. des Indols (Engler und Janecke) 787.

Terpene und Campher.

Isomere Terpene (Beckett u. Wright) 54. Jaborandi (Hardy) 70. Isomere Kohlenwasserstoffe der Terebenreihe (Riban) 116. Oxydation ätherisch. Oele (Kingzett) 116. 723. Camphinsäure (de Montgolfier) 148. Isomere des Camphers und des Borneols (de Montgolfier) 102. Circularpolarisation d. Maticocamphers (Hintze) 198. Krystall. opt. Unters. einiger Campherderivate (v. Zepharovich) 260. Oxydationsproducte des Terpins (Hempel) 309. Terebinsäure und Brenzterebinsäure (Mielck) 373. Zur Kenntniss des Elemibarzes (Bury) 438. Rotationsvermögen der isomeren Camphole (Montgolfier) 677.

Naphtalingruppe.

Reduction des Naphtalins durch Jodwasserstoff (Wreden und Snatowitsch) 294. α- und β-Dinitronaphtalin (Liebermann u. Hammerschlag) 325. Chlor auf Nitronaphtalin (Atterberg) 342. 596. Einwirkung von PCl_5 auf Nitroverbindungen des Naphtalins 710. Darst. von Nitronaphtalin (Durrwell) 360. Darst. von Isodinaphtyl (Smith) 406. 709. Constit. des Naphtalins (Wreden) 517. Bildung v. Naphtalin aus Terpentinöl (Schultz) 517. β-Chlornaphtalin (Rimarenko) 534. Benzylnaphtyl (Miquel) 647. Zerfallen des Naphtalintetrachlorids (Krafft und Becker) 647. Zwei neue Modificationen des Dichlornaphtalins (Clève) 741.

β-Naphtylamin (Scheiding) 149; (Palm) 407. Trinaphtylendiamin (Salzmann und Wichelhaus) 662.

Phosphorchlorid auf β-Naphtyl (Clève u. Juhlin-Dannfelt) 342.

Einw. von Schwefels. auf Naphtalin (Stenhouse u. Groves) 534.

β-Naphtoësäure (Hausamann) 116; (Vieth) 423. Neue Naphtalinderivate (Senhofer) 116. 583. Nitronaphtalinsulphosäuren (Clève) 116. Sulphonaphtalid (Clève) 372. Zwei Disulphosäuren des Naphtalins (Ebert und Merz) 518. Naphtylphosphinsäure (Kelbe) 614. Nitro- und Amidonaphtalinsulphosäure (Clève) 723. Naphtalinsulphinsäuren (Gessner) 806. Derivate der α- und β-Naphtoësäure (Hausamann) 807.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Alizarin aus Anthracensulphosäure (Auerbach) 54. Bildung von Alizarin aus Rufigallussäure (116. Widmann) Nitroderivate des Anthraflavons (Schardinger) 116. 677. Constitution der Chrysamminsäure und über Chrysazarin (Liebermann u. Giesel) 131. 325. Neue Säure, isomer mit Alizarin (Schunk und Römer) 149. 373. 470. Anthraxanthins. (Ulbrich u. Perger) 230. 501. Anthrapurpurin (Perkin) 335. 663. Anthraflavon (Rosenstiehl) 470. Nitralizarin (Rosenstiehl) 596. Darstell. von Anthrachinon (Herriges) 694. Xanthopurpurin (Plath) 710. Anthranol (Liebermann u. Topf) 724. Isomeres Dibromanthracen (Miller) 724. Braunkohlentheer (Burg) 741. Rufigalluss. (Klobukowski) 741. Neue Anthracenderivate (Perkin) 758. Zersetzungsproducte des Phenanthrenchinons (Anschütz u. Schultz) 773. Nitrophenanthrenchinon (Anschütz u. Schultz) 786.

Glykoside.

Phloridzin u. Phloretin (Löwe) 116. Hesperidin (Hilger; Paterno u. Briosi) 261; (Hilger; Hoffmann) 261. Hesperidin de Vrij, Aurantiin, Murrayin (Hoffmann) 535. Ein neues Glykosid in den Blüthen von Cichorium intibus (Nietzki) 455. Glycyrretin (Weselsky u. Benedikt) 710. Reduction der Lävulose (Krusemann) 804.

Metallorganische.

Methyl- u. Benzylselenverbindungen (Jackson) 195.

Organische Basen.

Opianin (Hesse) 6. Neues festes Alkaloid aus dem Mutterkorn (Tanret) 21. Alkaloide des Aconits (Beckett u. Wright) 54. Wirkung der Säuren auf das Rotationsvermögen der Alkaloide (Oudemans) 78. 710. Krystallinische Bestandthle. der Aloë (Tilden) 131. Nicotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin (Beckett u. Wright) 131. 149. 388. 647. Physiolog. Wirkung der Opiumbasen (Pierce) 150. Reinigung von Chinoidin (de Vry) 208. Flüchtiges Oel durch Erhitzen von Albumin mit Baryt (Schützenberger u. Bourgeois) 310. Verb. von Phenol mit neutralen Chininsalzen (Jobst und Hesse) 325. Septicin (Hager und Marquart) 355. Opiumbasen (Wright u. Beckett) 356. Einw. organ. Säuren u. deren Anhydride auf natürl. Alkaloide (Wright und Beckett) 373. 663. Schwefelwasserstoff auf Alkaloide (Schmidt) 438. 635. Verbindungen des Phenols mit den Chinaalkaloiden (Hesse) 438. 695. Aricin (Hesse) 438. Cinanchol (Hesse) 741. Verbindungen von Schwefelcyanwasserstoff mit Chinaalkaloiden (Hesse) 470. Aloin der Barbadoës-Aloë (Schmidt) 535. Synthese des Muscarins etc. (Schmiedeberg und Harnack) 554. Fliegenpilzalkaloide (Harnack) 560. Cusconin (Hesse) 567. Cinchonin (Weidel) 597; (Zorn) 787. Aethylderivat des Pyrrols (Bell) 615. Emetin (Glénard) 630. Neues Alkaloid aus dem Haschisch (Preobraschenski) 630. Erytrophleïn (Hardy und Gallois) 630. Apiin (Gerichten) 663. Veratrin (Schmidt u. Köppen) 663. Umwandlung der drei Bromcinchonine in die entsprechenden Oxybasen (Kopp) 677. Darstell. des Nicotins (Kirchmann) 695. Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide (Hesse) 695. Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide (Prescott) 773. Eine dem Caffeïn homologe Base (Philipps) 774. Herapathit und ähnliche Acidperjodide

(Jörgensen) 787. Alkaloid aus verschimmeltem Maismehl (Brugnatelli und Zenoni) 788. Alkaloide der Stephanskörner (Böhm und Serck) 807.

Harze.

Weihrauch (Groves u. Stenhouse) 54. 325. Zur Kenntniss d. Betulins (Hausmann) 725. Krystallinisches Betulin (Wileschinski) 788.

Eiweisskörper.

Constituion der Eiweisskörper (Schützenberger) 37. 280. Fibroin (Schützenberger und Bourgeois) 132. Constitution der Leim gebenden Substanzen (Schützenberger und Bourgeois) 214. Verhältn. des Acidalbumins zum Alkalialbuminat (Soyka) 361. 377. 392. Usninsäure (Paterno) 373. Darstell. des dialysirten Eiweisses (Huizinga) 387. Albumin u. Verbindungen (Heynsius) 630. Function d. Mineralsubstanzen in den Eiweisskörpern (Gautier und Alexandrowitsch) 630. Eiweisskörper (Ludwig) 663. Darst. von löslichem Quecksilberalbuminat (Hamburger) 775. Eigensch. des salzs. Albumins (Haas) 795.

Pittakal (Liebermann) 310. Unters. über die Pimarsäure (Bruylants) 630. Reducirende Wirkung des Leimes (Bizio) 788. Apiol (v. Gerichten) 807.

V. Physiol., medicin. und pharmac. Chemie.

Pflanzenchemie.

Pflanzenbestandtheile.

Vorkommen des Aethylalkohols u. seiner Aether im Pflanzenreiche (Gutzeit) 85. Eucalyptus globulus (Hartsen) 118. 342. Milchsaft von Cynanchum acutum (Buttlerow) 132. 342. 549. Taxin (Marmé) 166. Cotoin (Jobst) 167. Lolium temulentum (Wittstein) 188. Krystall. Salz im Extract von Sol. Sod. (Missaghi) 198. Die natürl. Chlorophyllmodificationen und die Farbstoffe der Florideen (Pringsheim) 217. Helenin und Alantcampher (Kallen) 262. Physik. Eigenschaften des pflanzl. Protoplasmas (Velten) 294. Färbende Eigensch. der Viridinsäure (Cech) 310. 788. Vicin (Ritthausen) 326. Spectroskop. Analyse der Asche von Lycoperdon (Delachanal u. Mermet) 342. Einfluss comprim. Luft auf die Gährung (Bert) 374. Gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure (Neubauer) 388. Asche d. Euphorbia amygdaloides etc. (Wittstein) 388. Giftige Substanzen des verdorbenen Mais (Lombroso) 423. Ausscheidung von freiem Stickgas bei der Verwesung stickstoffhalt. organ. Materie (Hüfner) 423. Bestandtheile von Gelsemium sempervirens (Robbins) 444; (Sonnenschein) 725. Gas aus einem pyämischen Abscess (Hüfner) 518. Alkoholgehalt der Früchte (Gautier) 535. Proteïnkrystalloide v. Bertholletia excelsa (Sachsse) 583. Zusammenhang von Asparagin und Proteïnsubstanz (Sachsse) 584. Xanthophyll (Sachsse) 599. Chlorophyll der Coniferenfinsterkeimlinge (Sachsse) 600. Oel der Iriswurzel (Flückiger) 599. Chlorophyll (Liebermann) 615. Constitution des Tannen- und Pappelholzes (Bente) 630. Cypressus pyramidalis (Hartsen) 630. Neues Alkaloid aus der Rinde von Erythrophleum Guineense (Hardy u. Gallois) 630. Essbare Pilze (v. Lösecke) 677. Substitut. der Mineralsubstanzen in Pflanzen (Champion und Pellet) 696. Gas in den Schoten von Collutea arborescens (St. Pierre u. Magnien) 696. Bestandt[illegible]nis vernalis (Linderos) 725. Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde (Johansen) 725. Organ. Bestandtheile der Gerste und des Malzes (Kühnemann) 774. Aether. Oel v. Ledum palustre (Iwanow) 774. Notiz über den Schillerstoff von Atropa Belladonna (Fassbender) 788.

Pflanzenphysiologie.

Physiol. Wirkung der Alkohole in den Branntweinen (Pierre) 7. Absorption des atmosphär. Stickstoffs durch Schimmel (Sestini und Del Torre) 38. 183. Wirkung des Hopfens als Ferment (Sacc) 40; (Pasteur) 647. Sauerstoffübertragende Wirkung d. Bakterien (Meusel) 85. Alkohol. Gährung durch Mucor racemosus (Fitz) 85. Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern (Böhm) 109. 473. 488. Umsetzung d. Stärke in Zucker etc. (Dahlen) 118. Zuckerbildung in den Gewächsen (Bernard) 118. Diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreich (Gorup-Besanez und Will) 118. 585. Pflanzenfermente (Kosmann) 132. Entwicklung von Wasserstoff aus Schimmelpilzen (Missaghi) 198. Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften (Bellucci) 198. Zuckergehalt sowie Gaswechsel reifender Pflaumen (Mercadante) 199. Umwandlung des Asparagins in den Pflanzen (Mercadante) 199. Transformation v. Cellulose in Gummi (Mercadante) 230. Darstellung reiner Alkoholhefe (Traube) 295. 725. Einw. des Schwefels auf das Oidium des Weinstockes (Pollacci) 278. Winterfärbung überdauernder Blätter (Haberlandt) 357. Beziehungen der Nährstoffe zur Transpiration der Pflanzen (Burgerstein) 374. Gase in den Früchten (Struve) 407. Ueber die Vegetation (Corenwinder) 471. Aschenbestandtheile der Pilze (Cailletet) 486. Entstehung der Fermente (Fremy) 486. Intracellulare Bildung des Alkoholfermentes (Fremy) 663. Lebensfunctionen der Pilze (Müntz) 518 Osmotische Erscheinungen bei Pflanzen- und Thierzellen (Struve) 536. Bedeutung der Chlorophylls (Sachsse) 550. Safrol (Arzruni) 567. Gährung

(Pasteur) 600. Ursprung der organ. Fermente (Pasteur) 486. Entwicklung niederer Organismen bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff (Hüfner) 601. Vegetationsversuche mit Mais (Boussingault) 601. 696. Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen (Böhm) 616. Gährungserscheinungen in Gerbsäure enthaltenden Flüssigkeiten (Cech) 631. Reduction der Nitrate durch Bakterien (Griesmeyer) 631. Reduction der Nitrate durch pflanzl. u. thier. Organismen (Schaer) 631. Leucin bei der Keimung der Gramineen (Mercadante) 648. Modification der Stärke in den Pflanzen (Mercadante) 631. Gährung des Harns (Pasteur u. Joubert) 648. Reduction von Salpetersäure u. Oxydation von Essigs. unter gleichzeitiger Entstehung von Alkohol (Béchamp) 663. Mikrozymen der gekeimten Gerste und der süssen Mandeln als Erzeuger der Diastase u. der Synaptase (Béchamp) 663. Entstehung des Akaziengummis (Möller) 648. Theorie der Gährung (Berthelot) 648. Physiol. Theorie der Gährung d. Harns (Béchamp) 663. Gährung der Früchte u. Diffusion der Hefekeime (Pasteur) 663. Cellulosegährung des Rohrzuckers (Durin) 663. (Pasteur) 664. Einfluss physikalisch-chem. Kräfte auf die Gährung (Pasteur) 664. Physikalisch-chem. Gährungstheorie (Bastian) 664. Urzeugung von Bakterien (Tyndall) 664. Einfl. des Lichtes und der strahlenden Wärme auf die Transspiration der Pflanzen (Wiesner) 679. Gährung der Früchte in einer Kohlensäureatmosphäre (Joubert und Chamberland) 679. Schwefelsäurebildung in Keimpflanzen (Schulze) 679. Alkohol- u. Essiggährung der Früchte, Blüthen u. Blätter einiger Pflanzen (Luca) 695. Absorption des freien Stickstoffs durch Pflanzentheile unter dem Einfluss der atmosphärischen Elektricität (Berthelot) 697. Bestandth. der natürl. Vanille (Tiemann u. Haarmann) 741. Metamorphosen der Gruppen $COOH$, $CHOH$, CH_3 u. CH_2 in der Pflanze (Stutzer) 774. Entwicklung von Wasserstoff bei der Vegetation (Pollacci) 774. Einw. der Bors. u. der Borate auf die Gewächse (Peligot) 788. Alkoholische Gährung (Fitz) 788. Aufnahme von Wasser u. Kalksalzen durch die Blätter (Böhm) 808. Absorption von Kohlensäure durch die vegetabilische Zellwand (Böhm) 808. Aufsteigender Saftstrom und Abschluss lebender Zellen von äusseren Einwirkungen (Böhm) 808. Einw. von Kohlenoxyd auf Pflanzen (Stutzer) 821.

Agriculturchemie.

Fixation des atmosphär. Stickstoffs im Boden (Truchot) 7. Erschöpfung des Bodens durch die Aepfelbäume (Thenard) 7. (Pierre) 7. Zusammensetzung der Ackererden aus der Auvergne (Truchot) 38. Guano (Tollens) 109. Einfl. des Abblattens der Runkelrüben auf deren Wachsthum (Corenwinder) 38. Zusammensetzung der Palmkuchen (Lehmann) 132. Einfl. stickstoffreicher Düngung auf den Alkaloidgehalt der Pflanzen (Jobst) 192. Einfl. der Bestandtheile des Düngers auf die Entw. der Zuckerrübe (Joulie) 199. Assimilirbarkeit der fossilen Phosphate und über den Gebr. stickstoffhaltiger Dünger (Roussille) 216. Kohlensäure der Luft in der libyschen Wüste (v. Pettenkofer) 216. Abnahme des Zuckers in der Runkelrübe in der zweiten Wachsthumsperiode (Corenwinder) 216. Filtrations- und Absorptionsfähigkeit verschiedener Bodenarten (Liessner) 216. Nitrification der stickstoffhalt. organ. Substanzen im Dünger (Boussingault) 343. 552. Versuche mit der Sonnenblume (Wittstein) 357. Ueber Zuckerrüben (Fremy u. Dehérain) 407. Absorptionskraft des Bodens (Durrvell) 407. Absorption von freiem Stickstoff durch organ. Substanzen (Berthelot) 451. 482. 690. Die Wässer Südfrankreichs vom agriculturchem. Standpunkte (Barral) 518. Fixation des atmosphärischen Stickstoffs durch die Ackererde (Schlösing) 518. Theepflanzungen Indiens (Brown) 585. Cultur der Zuckerrübe (Fremy u. Dehérain) 601. Spüljauchenberieselung in Jenne-Villiers bei Paris (Müller) 631. Zusammensetzung der Kapokkuchen (Reinders) 679. Einw. d. Meerwassers auf den Boden (Reinders) 679. Zusammensetzung der Blätter (Fliche u. Grandeau) 711. Bodenabsorption (Knop) 741. Bestimm. von Stickstoff im Boden (Pagel) 775. Bach- und Flusswasserrieselung (König) 809. Culturversuche mit Gerstenpflanzen (Hässelbarth) 821.

Thierchemie.

Bestandtheile des Thierkörpers.

Zur Kenntniss des Hämoglobins (Hermann und Steeger) 86. Noctilucin (Phipson) 86. Unters. des Blutserums, des Hühnereiweiss und der Milch (Schmidt) 86. Reactionen des Hämoglobins (Hénoque) 118. Morphin im Harn u. in den Fäces (Vogt) 133. Relative Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile (Zuelzer) 133. 567. Sulphosäuren im Harn (Baumann) 184. Faserstoffgerinnung (Hammarsten) 198. Derivate der Gallensäuren (Lang) 215. Einwirkung von Kälte auf Milch (Tisserand) 216. 439. Indigotin im Thierkörper (De Negri) 230. Cholecyanin und Choletelin (Heynsius) 230. Glykose im thier. Organismus (Abeles) 230. Physiologischer Zuckergehalt des Blutes (Abeles) 439. Giftige Substanzen in den Extracten menschl. Leichen (Moriggia u. Battistini; Selmi) 295. Neue Säure in der Stutenmilch (Duval) 310. Nitrobenzolvergiftung bewirkt keine Zuckerausscheidung (v. Mering) 311. Linksdrehende Substanz im Harn (Haas) 311. Vorkommen von Alkohol im Organismus (Rajewski) 326. Caseïn- und Stickstoffgehalt der Frauen- und Kuhmilch (Lachenal) 374. Stickstoffgehalt der Frauen- und Kuhmilch (Liebermann) 374. 486. Zusammensetzung condensirter Milch (Gerber) 486. Gallenfarbstoffe (Thudichum) 520. (Maly) 520. 585. Reactionen des Biliverdins (Thudichum) 536. Glycerinphosphorsäure aus Kephalin (Thudichum u. Kingzett) 536. 692. Neuer, das Ab-

sorptionsspectrum d. Blutes zeigender Körper im thier. Organismus (Struve) 567. Gährungsprocesse u. deren Beziehung zum Organismus (Hoppe-Seyler) 585. Hämin, Hämatin u. eine phosphorhaltige Substanz in den Blutkörpern (Thudichum u. Kingzett) 601. Leuchten faulender thierischer Substanzen (Selmi) 631. Natur der Milchkügelchen (Soxhlet) 631. Substitution der Mineralsubstanzen in Thieren (Champion u. Pellet) 696. Gehirncholesterin (Walitzky) 711. Zusammensetzg. der menschl. Galle (Trifanowski) 711. Zur Kenntniss der menschl. Galle (Sokoloff) 712. Ungeformte Fermente (Grützner) 717. Oxydation des Cholesterins mit übermangans. Kali (Latschinoff) 726. α-Kresylschwefelsaure (Baumann) 742. Choletelin und Hyrobilirubin (Liebermann) 789. Natürl. Giftigkeit menschl. Leichname (Moriggia) 789. Guanin im Schweineharn (Pecile) 789. Serumalbumin und Eieralbumin (Heynsius) 807. Einw. von Alkohol auf das Gehirn (Kingzett) 809. Sulphoverbindungen im Harn (Munk) 822.

Thierphysiologie.

Coagulation des Blutes (Glénard) 7. 439. Bildung u. Ausscheidung des Pepsins (Grützner) 38. Einw. des Ozons auf thier. Substanzen (Boillot) 54. Wirkung der Kohlensäure bei der Coagulation d. Blutes (Mathieu u. Urbain) 54. 55. 439. 552. (Gautier) 55. Sauerstoffaufnahme in den Lungen bei verschiedenem Luftdruck (v. Liebig) 118. Peptone u. Ernährung mit dens. (Plosz u. Györgyai) 133. Einfl. der Salze auf die Ernährung (Hulva) 133. Bildung des Harnstoffs im Thierkörper (Salkowski) 134. Inosit im Kaninchenharn (Külz) 134. Physiol. Wirk. der Opiumbasen (Pierce) 150. Eiweisszerstzg. im Thierkörper (Forster) 167. Einw. von Speichel auf Stärkemehl (Leuberg und Georgiewsky) 179. Harnstoffverbindungen in der Leber (Munk) 230. Bildg. des Zuckers im thier. Organismus (Bernard) 230. Erklärung der Secretion von saurem Harn aus alkal. Blut (Maly) 245. Ferment d. Harnstoffs (Musculus) 247. Verh. schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper etc. (Salkowski) 262. 809. Ungeformte Fermente (Nasse) 263. Indican im Harn der Fleischfresser (Salkowski und Weiss) 263. Verh. der Galle zu Eiweisskörpern etc. (Moriggia und Battistini) 278. Giftigkeit des Amygdalins (Moriggia u. Ossi) 295. Lebersecretion (Sokoloff) 311. Salicylsäure u. salicyls. Natron in physiol. Hinsicht (Köhler) 326. Bildung des Indols im Thierkörper (Salkowski) 343. Sauerstoff- u. Kohlensäureausscheidung beim Menschen (Speck) 357. Einw. der Galle auf Peptone (Moleschott) 358. Einw. von Salicyls. auf den Harn (Fleischer; Ebstein und Müller; Baumann) 358. Nährwerth der Leguminosen (Strümpell) 374. Umwandlung von Kohlenoxydhämoglobin in Sauerstoffhämoglobin (Liman) 388. Verhältniss der Kohlensäureabgabe zum Wechsel der Körperwärme (Erler) 424. Zerlegbarkeit des salicylsauren Natrons (Binz) 439. Einfl. der Kohlensäure auf die Respiration der Thiere (Raoult) 471. Einfl. der Salicylsäure und des salicylsauren Natrons auf die Temperatur des Menschen (Gedl) 509. Hippursäurebildung im Körper des Herbivoren (Weiske) 522. 536. Einw. der Cyanwasserstoffs. auf Insecten (Gautier) 536. Butylchloral (Liebreich) 552. Verbrauch der Kohlenhydrate im thier. Organismus (Böhm u. Hoffmann) 567. Physiol. Wirkung des Chinins (Jerusalimsky) 567. Bildung von Alantoin aus Harnsäure im Thierkörper (Salkowski) 601. Nährwerth des Pflanzengewebes (Reichardt) 631. Zersetzung der alkal. Dicarbonate durch Wärme u. im Vacuum (Gautier) 643. Gautier's Fibringerinnungsversuch (Schmidt) 648. Bildung des Zuckers im thier. Organismus (Bernard) 648. Fermentation der Leber unter Indolbildung (Koukol-Yasnopolsky) 664. Phenolbildende Substanz im Harn (Munck) 679. Verdauungsvermögen der Schweine (v. Wolff, Funke und Dittmann) 696. Schicksal der Salicyls. im thier. Organismus (Fleischer) 718. Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren (Weiske) 747. Wirkung des Chloroforms und Aethers auf Athmung und Blutkreislauf (Knoll) 774. Verdaulichkeit der Schlickermilch beim Schweine (Heiden) 809. Locale Wirkung des schwefels. Atropins (Zeller) 809. Fettbildungsäquivalent der Eiweissstoffe (Henneberg) 821. Peptonbildendes Ferment im Speichel (Munk) 822. Diastatische Fermente (Munk) 822.

Medicinische Chemie.

Vork. von Aceton im Harn eines Diabetikers (Markownikoff) 134. 742. Harnstoffproduction bei künstl. Steigerung der Körpertemperatur (Schleich) 167. Veränderung der Indigoausscheidung durch den Harn bei innerl. Gebr. von Salicyls. (Wolfberg) 231. Toxikolog. Wirkung des Apomorphins (Matthiesen und Wright) 248. Therap. Unters. über Salicyls. (Feser u. Friedberger) 358 Zuckerharnruhr (Kingzett) 552. Phosphorzink (Hager) 585. Einige weniger bekannte Gifte (Husemann) 586. Prüfung der Salicyls. auf Reinheit (Kolbe) 665. Cosin (Buchheim) 680. Wirksamer Bestandtheil des Mutterkorns (Buchheim) 680. Chem. Unters. eines Falles von Cystinurie (Löbisch) 726. Darst. des lösl. Quecksilberalbuminates (v. Bamberger) 774. Amyloide Entartung der Leber (Heschl) 774. Toxikolog. Studien über das Kupfer (Galippe) 775. Med. Wirkung der Cotorinde u. des Cotoins (Burkhart) 789. Ozon als Heilmittel 832.

Hygiene.

Danziger Wasserleitungs-, Canalisations- und Rieselanlagen (Helm) 47. Neue Eigensch. der Luft (Coulier) 65. Petri'sches Desinfectionsverfahren (Schürmann) 142. Apparat zum Ozonisiren der Luft in Wohnzimmern (de Carvalhe; Thenard) 199. Die ansteckenden Krankheiten (Reichart) 248. Zusammenhang der Luft in Boden und Wohnungen (Forster) 357. Antisept. Eigensch. des Borax (Schnetz-

ler) 358. Grundsätze für Errichtung öffentl. Gebäude (Toilet) 389. Parakressylsäure, Carbolsäure u. Salicylsäure als Desinfectionsmittel (Endemann) 389. Rationelle öffentl. Gesundheitspflege (Schneider) 424. Antisept. Eigenschaften des Borax (Bedoin) 472. Verwerthung menschl. Excremente (Schwartz) 473. Bors. Calcium als Antisepticum (Suilliot) 552. Langsame Verbrennung in porösen Körpern (Wanklyn) 602. Schwefelkohlenstoff als Conservirungs- und Desinfectionsmittel (Zöller) 616. Verunreinigungen der Leipziger Flüsse (Bach) 616. Schwefelkohlenstoff als Conservirungsmittel (Schiff) 616. Chlorcalcium zum Besprengen der Wege in Promenaden u. öffentl. Gärten (Houzeau; Cousté) 616. 665. Verunreinigungen der Flüsse etc. in Hinsicht auf Gesundheitspflege (Reichardt) 632. Fluss- u. Bodenwässer Hamburgs (Wibel) 713. Giftigk. d. Farbstoffs Aurantia (Gnehm; Martius) 729. 822. Die Fermente in ihrer Beziehung zur Gesundheitspflege (Fleck) 742. Flusswasser als Trinkwasser im Sinne der Gesundheitspflege (Reichardt) 775. Einige Trinkwässer Königsbergs (Beer) 789. Schädlichkeit mancher Gummigegenstände (Tollens) 809.

Pharmaceutische Chemie.

Reinigung der Oelsäure (Rice) 110. Rückstand des im Wasser wieder gelösten Opiumextractes (Périer) 248. Aconitine (Flückiger u. Hanbury) 326. Zur Chemie des Kaffees (Levesic) 357. Ricinusöl (Hager) 389. Bankulöl (Heckel) 407. Geschichtliches über Opium (Billinger) 568. Zur Pharmakognosie des Storax (Möller) 568. Pharmakol. Gruppe des Piperins (Buchheim) 648. Ferrum hydrogenio reductum (Creuse) 696. Resina Guajaci Peruviana (Kopp) 726. Löslichk. der Salicylsäure (Kohlmann) 742. Ava (Jordan) 789.

VI. Mineralog. u. geolog. Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Gegenwart flüssiger Kohlensäure in den Höhlungen von Mineralien (Hartley) 71. 603. Mineral. Studien (Sadebeck) 231. Neuere Funde v. Erzen u. Mineralien (Landerer) 496. Künstl. Darst. von Libethenit, Olivenit und Adamin (Friedel u. Sarassin) 611. Aetzfiguren auf Steinsalzwürfeln (Exner) 617. Mineralogisches von der Insel Siphnos (Landerer) 623. Erzlagerstätten bei Alt-Rodna in Siebenbürgen (Süssner) 632. Vork. von Quecksilber in den Sevennen (Leymerie) 632. Steinsalzbergwerke in Ostindien (Warth) 745.

Krystallographisches.

Theorie der Krystallstructur (Sohnke) 193. Aetzfiguren an Steinsalzwürfeln (Sohnke) 326. Krystallsystem von Substanzen mit optischer Anomalie (Mallard) 586. Zwillingsformen von Staurolit u. Pyrrhotin (Dana) 586. Symmetrische Verwachsungen circularpolarisirender Krystalle (Groth) 603.

Specielle Mineralogie.

Troilit (Smith) 21. Veränderungen des Achats und Feuersteines (Friedel) 21. 455. Mineral. Notizen (vom Rath) 21. 617. Achrematit (Mallet) 71. Analysen von sibirischem Graphit (Kern) 71. Wismuthhaltige Pyrite (Ramsay) 71. 295. Natürliches Vork. von Chlorcalcium (Spiller) 71. 359. Krystallisirtes Zinkoxyd aus einem Hohofen (Cowper) 87. Natur des Probirsteines (Dumas) 87. Gastaldit (Friedel) 231. Neue Minerale (v. Schrauff) 231. Zusammensetzung einiger Mineralien u. Gesteine (Cossa) 231. Mikroklin (des Cloizeaux) 408. Kainit von Kalusz (Schwarz) 232. Pyrite zur Schwefelsäurefabrication (Girard und Morin) 278. Lithionpsilomelan (Laspeyres) 279. Samarskit (Dana) 279. Chondrodit (Dana) 359. Magnesit in Griechenland (Landerer) 287. Chromerze in Griechenland (Landerer) 590. Merkwürdige Quecksilbererze aus Mexico (Landerer) 295. Chemische Constitution der Braunsteine, Constitution der aluminiumhaltigen Braunsteine (Laspeyres) 295. Pachnolith von Grönland (Wöhler) 326. Borax in Californien (Schnetzler) 358. Leukophan u. Melinophan (Rammelsberg) 359. Isomorphie u. chem. Constit. von Lievrit, Humit u. Chondrodit (Websky) 408. Gyps (Klien) 408. Daubreït, eine neue Mineralspecies (Domeyko) 408. Struëverit, ein neues Mineral (Brezina) 501. Turmalinkrystalle mit eingeschlossenem Orthoklas (Williams) 502. Lithiumhaltiger Biotit (Hawes) 502 Schwerspathvorkommen auf der Insel Mykone (Landerer) 509. Ein neues Mineral aus den Pyrenäen (Bertrand) 586. Durangit (Brush) 586. Opt. u. therm. Eigenschaften des Datoliths (Bodewig) 603. Oktaedrischer Borax (Arzruni) 603. Glaukophan (Bodewig) 603. Mineralien aus Chili (Domeyko) 617. Analyse eines Braunsteins (Phipson) 617. Daubrelit in einem Meteoriten (Smith) 632. Garnierit (Garnier) 632. Mineral. Notizen (Pisani) 680. Shepard's Hermannolit (Hermann) 680. Chem. Constitution des Maxits (Laspeyres) 680. Vork. von Meerschaum in Griechenland und Anatolien (Landerer) 703. Früheres Quecksilbervorkommen in Griechenland (Landerer) 703. Roscoelit (Blake und Genth) 712. Analyse eines Wismuthsilbererzes (Hilger und Mutschler) 759. Analyse eines Zinkenits (Hilger u. Sendtner) 759. Psittacinit (Genth) 789. Analyse eines Fahlerzes (Hilger) 789. Neues Mineral au

Cornwall (Field) 809. Bleisulphantimoniat (Pisani) 822. Neues Nickelmineral von Neu-Caledonien (Typke) 823. Löthrohranalyse d. Hemwoodits (Ross) 823.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Geognostische Betrachtungen (Hailer) 71. Petrefactenfund in Pribram (Posepny) 125. Neue aufgefundene Stalaktitenhöhle in Griechenland (Landerer) 480. Dampfschwitzhöhle auf Mylos (Landerer) 623. Ursprung eruptiver Gesteine (Lévy) 823. Fortpflanzung der Wärme in den geschichteten Gesteinen (Jannettaz) 65. Wasserhaltiges Aluminiumsilicat als Quellabsatz (Daubrée) 617.

Gesteine.

Syenit von Biella (Cossa) 680.

Anthracide.

Gase der Cannell- u. Pechkohle (Thomas) 578. Paraffin enthaltende Mineralstoffe (Abich) 632. Papierkohle oder Dysodil (Church) 809.

Wasser.

Veränderung des Flusswassers (Andrews) 87. Zusammensetzung der Flusswässer (Wanklyn) 87. Birresborner Mineralbrunnen (Vohl) 231. Mineralwasser als Trinkwasser (Stolba) 279. Analyse des Grindbrunnens bei Frankf. a. M. (Fresenius) 279. Bestimm. der Nitrate u. des Ammoniaks im Wasser der Seine (Boussingault) 279. Trinkwasser von Jung-Bunzlau (Stolba) 279. Moldauwasseranalysen (Stolba) 279. Thermalwasser von Pfäfers (Buchner) 455. Analyse des Sulzer Mutterlaugensalzes (Koch) 603. Schwefelsäurequellen auf dem Porjáer Büdösberge u. die Büdöshöhle (Fleischer) 618. Mineralwasser u. Mutterlaugensalz von Ciechocinek (Wreden u. Fuchs) 618. Zusammensetzung des Absatzes der Mineralquelle von Birresborn (Vohl) 680. Analyse der Birresborner Mineralquelle (Fresenius) 680. Verschwinden des in den natürl. Wässern enthaltenen Ammoniaks (Houzeau) 712. Analyse des Weissenburger Wassers (Stierlien) 759. Unters. einer neuen Quelle in der Gemeinde Rohr bei Eger (Gintl) 760. Artesische Springquelle in Rank-Herlany (Zsigmondy) 789. Anal. des Tempelbrunnens in Sauerbrunn bei Rohitsch in Steiermark (Buchner) 789.

Luft und Gase.

Gehalt der atmosph. Luft an Kohlensäure (Claesson) 296. Gasquellen in Pensylvanien (Smith) 605. 606. Mikroskop. Untersuchung des atmosph. Eisenstaubes (Tissandier) 681. Nickel im atmosph. Staube (Tissandier) 681. Metallischer Staub der Atmosphäre (Phipson) 681.

Meteoriten.

Bildg. der Meteoriten (Meunier) 87. (Mohr) 359. Kohlenstoffverbindgn. in Meteoriten (Smith) 87. 408. 502. 632. 712. Gase in Meteoriten (Wright) 502. 712. Neuer Meteorit (Smith) 632. Aragonit an der Oberfläche eines Meteoriten (Smith) 632.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien und Apparate

Allgemeines.

Lackmusfarbstoff (Wartha) 216. Quantit. Best. des Wassers (Laspeyres) 296. Barythydrat zur Kohlensäureabsorption (Claesson) 296. Malvenpapier als Reagens (Schiff) 343. Violette Blumenfarbstoffe als Reagentien (Pellagri) 343. Gasapparat für quant. Löthrohrproben (Hirschwald) 359. Acidimeter nach Fournier (Suilliot) 472. Xanthogens. Kalium als Mittel zur quant. Bestimm. von Schwefelkohlenstoff etc. (Grete) 603. Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen (Orsat) 618. Neue Form des Ureometers (Blackley) 618. Zersetzungsgefäss zum Knop'schen Azotometer (Soxhlet) 665. Farbe des Wassers (Cameron) 696. Apparat zur Stickstoffbestimmung (Zulkowsky) 726. Sättigen der Luft mit Wasserdampf etc. (Dibbits) 742. Bürettenhalter (Dietl) 761. Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat (Winkler) 775. Klosterneuburger Mostwaage (Pillitz) 775. Azotometer von Knop (Wagner) 775. Reagens auf freie Mineralsäure (Huber) 789. Bestimmung der Kohlensäure (Classen) 790. Fluorescein als Indicator beim Titriren (Krüger) 823. Gebrauch der Fehling'schen Flüssigkeit (Champion u. Pellet) 89. Nachw. freier Minerals. durch Colchicin (Flückiger) 206. 240. Traubenzucker in den Rückständen käuflicher Alkohole (Salomon) 527. Quantit. Analyse einer Ackererde (Wittstein) 696. Aufschliessung des Lepidoliths (Stolba) 732. Aufarbeitung von Uranrückständen (Gawalovski) 775. Bestimm. der Metalle auf elektrolytischem Wege (Wrightson) 790. Aufschliessen von Silicaten (Stöckmann) 790.

Elementar-, Gas- und Wasseranalyse.

Fehlerquellen bei der Elementaranalyse organ. stickstoffhaltiger Körper (Johnson) 56. 312. (Wright u. Völcker) 56. Nachw. d. Salpeters. im Trinkwasser (Vogel) 167. Nachweis flüchtiger Kohlenwasserstoffe (De Negri) 200. Bestimm. des Stickstoffs als Gas (Dupré) 296. Trinkwasseranalysen (Frankland) 296. 472. 618. Platin für Elementaranalyse kohlenstoffh.

Substanzen (Kopfer) 312. 638. 744. Prüfung von Glycerin (Williams) 359. Stickstoffbestimmnng in Albuminaten (Liebermann) 456. Verbrennungsmethode bei der Wasseranalyse (Thudichum und Kingzett) 472. Verbrennung organ. Substanzen im Sauerstoffstrom (Loiseau) 503. Bestimm. d. Stickstoffs (Fairley) 552. Best. der Kohlenwasserstoffe (Coquillion) 633. Wasserbestimmgn. mittels des Respirationsapparates (Stohmann) 665. Mikroskop. Prüfung von Wässern (Helm) 681. Bestimm. des Stickstoffs in organ. Verbindungen (Champion und Pellet) 744. Analyse alkalischer Mineralwässer (Fresenius) 761.
Analyse der Fluss- und Bodenwässer Hamburgs (Wibel) 713.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Bestimm. von Schwefel in organ. Verbindungen (Brügelmann) 56. Best. des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgas (Harcourt) 134. Schwefelbestimm. im Petroleum (Vohl) 176. Best. der Schwefelsäure in Trinkwässern (Rosenbladt) 312. Bestimm. der Schwefels. und der lösl. Sulphate (Pellet) 761. Nachw. freien Schwefels (Rosenfeld) 790.
Nachweis von Selen u. Tellur (Fresenius) 790.
Best. d. Chlors in organ. Verbindungen (Brügelmann) 56. 761. Bestimmung des Chlors bei Gegenw. von Phosphors. (Pellet) 745.
Prüfung auf sehr geringe Mengen von Jod (Chatin) 178.
Nachw. der salpetrigen Säure (Weselsky) 216. Bestimm. des Gesammtstickstoffs im Boden, Dünger etc. (Pellet) 727. Azotometer zur Bestimm. des in humusreichen Bodenarten enthaltenen Ammoniaks (Pagel) 775.
Best. der salpetr. Säure im Wasser (Nicholson) 72. Trügerische Reaction auf salpetr. Säure (Wittstein) 134. Nachw. der Salpetersäure im Trinkwasser (Vogel) 167. Best. der Nitrate (Jean) 633. Prüfung auf Salpetersäure (Storer) 713. Nachw. von salpetr. Säure in natürl. Wässern (Fresenius) 761. Bestimm. kleiner Mengen Salpetersäure (Pellet) 762.
Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen (Pellet) 726.
Best. von Phosphor in organ. Verbindungen (Brügelmann) 56. Auffindung von Phosphorsäure bei Vergiftung (Selmi) 296. Einfl. der Kiesels. auf die Bestimm. der Phosphorsäure mittels molybdäns. Ammons (Jenkins) 327. Best. des Phosphors in Roheisen, Stahl und Eisenerzen (Uelsmann) 568. Best. der Phosphorsäure durch Alkalimetrie (Stolba) 727.
Best. von Arsen in animalischen Stoffen (Gautier) 39. Best. des Antimons im Letternmetall (Bartley) 89. Best. von Arsen (Mc. Ivor) 72. Best. geringer Mengen Arsen (Crommydis) 473. Nachweis des Arsens (Davy) 618. Auffindung u. Bestimm. des Arsens in thier. Substanzen (Gautier) 696. Prüfung der Alkalisalze auf Arsen (Patrouillard) 696. Trennung des Arsens von Antimon, Zinn etc. (Prescott) 696. Best. der Arsensäure durch Alkalimetrie (Stolba) 727.
Volumetr. Best. der Kohlensäure (Houzeau) 72. Bestimm. des Kohlenstoffgehaltes im Eisen (Eggertz) 150. Best des Schwefelkohlenstoffs (Grete) 603. Best. der Kohlens. in Wässern (Houzeau) 649. Bestimm. des Schwefelkohlenstoffs in den alkalischen Sulphocarbonaten (Finot u. Bertrand) 823.

Metalle.

Unterscheidung der Sulphocarbonate mit der Base MS u. der mit MS_2 (Mermet) 39. Best. der Alkalimetalle in Silicaten (Terreil) 72. Directe und indirecte Methoden der Alkalibestimmung (Kretschy) 119. Analyse des zur Schiesspulverfabrication bestimmten Kalisalpeters (Fresenius) 134. Bestimm. der Aetzalkalien durch xanthogens. Kalium (Grete) 603. Best. des Kaliums durch Wismuthhyposulphid (Carnot) 658. 681.
Bestimm. des Baryts (Pellet) 762.
Quantit. Best. von Magnesia mittels Alkalimetrie (Stolba) 727.
Anwendung des Ferrocyankaliums in der Analyse (Bong) 40. Reactionen der Salicylsäure auf Eisenoxydulsalze (Vogel) 375. Zinkerze von Vieille Montagne (Laur) 568. Best. des Phosphors in Erzen (Uelsmann) 568. Schaffner'sche Zinkprobe (Thum) 588. Volumetr. Bestimm. des Eisens (Hart) 682. Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen (Galbraith) 713. Ausfällung des Eisenoxyds u. der Thonerde durch essigs. Natron (Jungk) 728. Prüfung der Chromerze auf ihren Chromgehalt (Dittmar) 745. Aufschliessung d. Chromeisensteins (Kayser) 776.
Empfindliche Reaction auf Gold (Kern) 119. Prüfung des Zinns auf Bleigehalt (Pürkhauer) 168.
Analyse des Cämentkupfers (Fresenius) 134. Colorimetr. Methode zur Kupferbestimmung (Carnelley) 150. Bestimm. des Kupfers durch Cyankalium (Thomson) 473. Best. von Kupfer durch xanthogens. Kalium (Grete) 603.
Unterscheidung von Chlor-, Brom- u. Jodsilber durch Schwefelwismuth (Goldschmidt) 297.
Best. des Quecksilbers (Tuson u. Nelson) 568.
Bestimm. des Bleies und des Wismuths (Pellet) 762.
Volumetr. Best. des Wismuths (Muir) 359. 619.

Analyse organ. Verbindungen.

Trennung des Cholesterins vom Fett (Commaille) 7. Pettenkofer'sche Gallensäurereaction (Külz) 80. Unters. des Blutserums, des Eiereiweiss u. der Milch (Schmidt) 86. 790. Prüfung der Chininsalze auf Strychnin- und Morphinsalze (Hager) 90. Reactionen des Hämoglobins (Hénoque) 118. Unters. des Harns auf Gallenfarbstoffe (Rosenbach) 150. Nachw. thierischer Pigmente etc. (Finkelnburg) 168. Jodreaction des Coniins (Liebermann) 200. Bestimm. des Tannins (Carpene; Barbieri) 200. Nachw. von Phloroglucin (Weselsky) 216. Prüfung

von Pfeffer u. Kaffee (Hilger) 249. Prüfung des Essigs auf Schwefelsäure (Hilger) 327. Reactionen der Pflanzengifte (Pape) 344. Nachw. der Carbamins. in thier. Flüssigkeiten (Hofmeister) 345. Reaction des Brenzkatechins (Ebstein u. Müller) 358. Unters. der Flecke auf Spermagehalt (Hager) 45. Prüfung auf Harn (Hager) 375. Nachweis von Blut in Flüssigkeiten (Böttger) 383. Phenolwasser als Reagens auf Chinaalkaloide (Hesse) 456. Milchanalyse (Gerber) 486. Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Urin (Washburne) 487. Erkennung künstl. gefärbter Weine (Gautier) 487. 603. Bestimm. der Trockensubstanz in organ. Flüssigkeiten (Magnier de la Source) 520. Quantit. Best. d. Zuckers (Sachsse) 520. Anwendg. opt. Hülfsmittel bei der gerichtlichchem. Unters. von Giften (Poehl) 552. Quantit. Harnstoffbestimm. (Borodin) 568. Kaliumkupfercarbonat als Reagens für Traubenzucker (Soldaini) 603. Nachweis von Blausäure in Vergiftungsfällen (Sokoloff) 603. Nachw. des Schwefels in organ. Verbindungen (Vohl) 603. Best. des Coniins aus Leichnamen (Sokoloff) 604. Quantit. Best. des Eiweisses im Harn (Bornhardt) 604. Best. der Ameisensäure (Portes u. Ruyssen) 633. Rhodeïn; eine neue Reaction auf Anilin (Jacquemin) 633. Alkoholometrie durch Destillation (Maumené) 634. Quantit. Best. des Hämoglobins im Blut (Rajewski) 649. Jod als Reagens auf Stärke (Puchot) 649. Reagens auf Alkaloide (Godeffroy) 649. 809. Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit (Kolbe) 665. Pariser Violet als Reagens auf Galle (Paul; Demelle und Longuets) 697. Entdeckung von Weinsäure in Citronensäure (Allen) 713. Empfindlichk. des sulphomolybdäns. Ammoniums als Reagens auf Morphin (Nagelvoort) 713. Neues Reagens für Alkohol (Davy) 713. Bestimm. von Theein im Thee (Markownikoff) 728. Werthbestimm. der Chinarinde u. des Opiums (Lepage) 745. Opt. Verhalten der Weine u. Moste etc. (Neubauer) 763. Quantit. Bestimm. des Veratrins u. Physostigmins (Masing) 776. Maassanal. Bestimmung des Phenols (Koppeschaer) 776. Nachweis des Paralbumins (Huppert) 776. Quantit. Eiweissbestimm. im Harn (Stolnikoff) 809. Gerbstoffgehalt der Enzianwurzel (Hager) 823.

Nachw. von Blut in gerichtl. Fällen (Reichardt) 57. 249. (Gänge) 249. (Schwarz) 360. Nachw. von Phosphor in Leichen (Fischer u. Müller) 120. Forens. Unters. der Alkaloide (Liebermann) 200. (Selmi) 249. (Rennard) 456. Forens. Nachw. von Cyankalium (Jacquemin) 208. Nachw. des Atropins (Selmi) 297. Auffindung von Methylalkohol bei Gegenwart von Holzgeist (Riche u. Bardy) 503. Erkennung des menschl. u. thierischen Blutes in trocknen Flecken (Malinin) 763. Spectralanalytische Reaction auf Blut (Vogel) 456. Spectroskopie der Blutfarbstoffe (Vogel) 801.

Technische Analyse.

Prüfung der Echtheit des Olivenöles (Merz) 7. Prüfung der Echtheit fetter Oele (Merz) 8. Unters. einer Elainprobe (Gawalovski) 16. Verfälschung des Gaultheriaöles 30. Best. des Caffeïns (Commaille) 56. Seifenprüfung (Springmühl) 63. Prüfung der Butter (Bernbeck) 77. Prüfung des Rothweines (Böttger) 90. Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine (Wartha) 120. Nachw. des Eosins auf gefärbten Stoffen (Wagner) 151. Best. der schwefels. Thonerde und der Thonerdealaune (Merz) 151. Apparat zur Tanninbestimmung (Müntz) 375. Unters. des Kaffees auf Cichorien (Franz) 375. Best. der Gerbsäure (Jean) 439. Prüfung weisser Weine (Wittstein) 445. Abdampfvorrichtung (Thau) 552. Bestimm. des Glaubersalzes in damit verfälschtem Bittersalz (Anthon) 552. Werthbest. des Rohzuckers (Humphrey) 552. Einfl. gewisser Salze u. des Kalkes auf saccharimetrische Bestimmungen (Müntz) 553. Technische Analyse der Rohzucker (Riche u. Bardy) 633. 745. Prüfung des Malzextractes (Hager) 635. Nachw. von Mineralsäuren im Essig (Fischer) 650. Chem. Unters. der Industriegase (Winkler) 728. Probirung von Blicksilber (Lindemann) 728. Prüfung des Schellacks (Hager) 736. Unters. eines Kunstproductes für Bienenwachs (Hell) 776. Bestimmung des Silbergehaltes in Bleibarren (Schweitzer) 776. Bestimmung von Schafwolle oder Baumwolle in Garnen (Bayer) 791. Die zur Bestimm. fremder Farbstoffe im Weine gebräuchl. Methoden (Balard, Pasteur u. Wurtz) 808. Bestimm. des reinen Anthracens im Rohanthracen (Meister, Lucius und Brüning) 810. Anthracenprüfung (Versmann 823.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines, Apparate, Maschinen.

Apparat zur Fabrication von Superphosphaten (Bode) 8. Reiseskizzen aus den Ver. Staaten von Nordamerika (Hartmann) 97. 360. 729. 745. Gasfeuerung bei Heizung der Retortenöfen (Steinmann) 103. Ausnutzung der Wärme bei Hüttenprocessen (Gruner) 264. Verhalten von Wasserleitungsröhren (Fischer) 313. Nutzeffect von Kesselfeuerungen (Weinhold) 344. Kesselsteinbildung und deren Verhütung (Fischer) 424. Eisen als die Basis moderner Industrie in England u. Amerika (W. K.) 487. Chemische Industrie Deutschlands 607. Bestimmung des Druckes der Gase in Bleikammern (Vogt) 729. Die deutsche chem. Industrie

auf der Philadelphier Ausstellung (v. Wagner) 745. Anwendung der Elektricität u. der Zinkamalgame gegen Kesselsteinbildung (Fischer) 776. Verbesserte Kalkbrennöfen (Fahnejelm) 776.

Metalloide.

Salpeterindustrie in Südamerika (L'Olivier) 8. Salpetersäurecondensation (Bode) 9. Fortschritte in der Salpetersäure-Fabrication (Goebel) 424.

Abnutzung der Platinapparate bei der Schwefelsäureconcentration (Scheurer-Kestner) 8. Ammoniak als Gemengtheil der Schwefelsäure (Storer) 67. Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie etc. (Wagner) 88. Zusammensetzung der Gase von der Röstung der Pyrite (Scheurer-Kestner) 232. Faure-Kessler's Platinschale und Concentration der Schwefelsäure darin (Bode) 473. Gewinnung des Tellurs im Grossen (Hauch) 568. Fabrication des Schwefelsäureanhydrids (Messel u. Squire) 568. Chlorbereitung nach Deacon (Hasenclever) 586. (Jurisch) 718. (Deacon) 816. Schwefelgewinnung im Orient (Landerer) 669. Schwefelsäurefabrication aus Erzen (Krause) 671. Neue Form der Platinkessel (Bode) 713.

Amerikan. Brom 95.

Alkalien, Glas, Salze.

Salzgewinnung aus Soole (Bale) 80. Reinigung von braunem schwefels. Ammoniak (Esilman) 87. Fabrication von kaust. Natron (Davis) 134. Fabr. von Pottasche (Grüneberg) 174. Rückstände der Sodafabrication (Guyard) 184. Darst. von kohlens. Lithion (Filsinger) 264. Bereitung der Aetzalkalien aus ihren Carbonaten (Juboi) 272. Meersalzgewinnung in Griechenland (Landerer) 432. Fabrication von Vareksoda (Herland) 604. Rhodanverbindungen in der Sodalauge (Nietzki) 604. Französ. Sodaindustrie (Clapham) 685. Steinsalzbergwerke in Ostindien (Warth) 745. Ammoniaksoda auf der Philadelpher Ausstellung (v. Wagner) 776. Kochsalz- und Bromerzeugung in Ohio 783.

Zusammensetzung des Pressglases (Benrath) 23. Läutern des Glasflusses (Fremy) 40. Darst. von Hämatinon (Kayser) 109. Glanzgold für Glas (Weisskopf) 140. Herstellg. von Silberspiegel auf Glas (Lenoir) 317. Glasätzen (Siegwart) 336. Glas der alten Hellenen (Landerer) 413. Gewinnung des Schwefels aus Gyps und Glaubersalz (Schott) 634. Irisirendes Glas (Weisskopf) 791. Vergoldung u. Versilberung des Glases (Hansen) 800.

Gewinnung von Chlorkalium aus den Stassfurter Abraumsalzen (Grüneberg) 103. Verw. des Stassfurtits zur Darst. von Borsäure u. Borax (Krause) 111. Fabrication von Pottasche aus Wollschweiss (Fischer) 134. Sulphatfabrication (Lunge) 184. 390. Kochsalz aus Soolen (Lunge) 184 Kainit von Kalusz (Schwarz) 232. Fabrication von Alaun (Faudel) 279. Wink für Grünspahnfabricanten (Wittstein) 287. Superphosphate zu Agriculturzwecken (Millot) 376. Aluminiumsulphat etc. aus Hohofenschlacken (Ameuc, Ckiandi, Faber u. Milius) 591. Zusammensetzung der in Ultramarinöfen entwickelten Gase (Fischer) 729. 793. Einfl. des Wismuths bei der Bleiweissfabrication (Endemann) 745. Zur Sodabildg. erforderliche Temperatur (Fischer) 810.

Metallurgie.

Allgemeines.

Zinkofen mit Gasfeuerung (Mathissen u. Hegeler) 23. Condensationsvorrichtungen für Bleihütten (Eilers) 23. Anw. des gebrannten Kalkes als Zuschlag beim Hohofenbetriebe (Bell) 23. Vork. u. Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz (Frank) 23. Vork. von Baryt im Gichtstaube (Schwarz) 23. Cupolofen (Voissin) 87. Mechan. Röstöfen (Bode) 87. Betriebsresultate von Torfgasschweissöfen (Pütsch) 135. Verbesserungen am Danks' Ofen zu Pittsburg (William) 169. Nessel's Centrifugalpuddelofen 176. Retortenofen (Tunner) 360. Stetefeldt-Ofen (Stetefeldt) 360. Ponsard's Gasofen mit Wärmerecuperator 414. Steinkohlen- u. Eisengruben u. Eisenhütten der Ver. Staaten Nordamerikas (Bell) 487. Rotirender Puddelofen (Crampton) 487. Gewinnung von Schwefel aus Pyriten (Michel-Perret) 656. Brennbarkeit der Hohofengase (Belani) 729. Modification des Pils'schen Bleiofens (Kast) 745. Modification des Kiesröstofens (Hasenclever-Helbig) 745.

Eisen.

Grosse amerikan. Hohofenproduction 111. Hohofensystem mit Luftschacht (Raisky) 144. Winderhitzung beim Hohofenprocess (Ledebur) 151. Verwerthung der Gichtgase bei Eisenhohöfen (Bell) 160. Entphosphorn von Eisenerzen (Gautier) 169. Ofen zur Roheisenerzeugung mittels Braunkohle (Kerpely) 313. Flugstaub aus einem Hohofen (Gruner) 344. Neue Einrichtg. bei den Hohöfen in Westfrankreich etc. (Rémaury) 376. Entkohlen des Spiegeleisens durch Glühen (Raymond) 390. Definition von Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl 413. Anwendg. des Ferromangans (Gautier) 776. Grösster Hohofen der Erde 832.

Rolle des Mangans in der Metallurgie d. Eisens (Troost u. Hautefeuille) 49. Erz. von Stabeisen u. Stahl aus phosphorhalt. Roheisen (Thieblemont) 103. Puddeln nach Pernot (Borbély) 184. Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase (Ebell) 424. Eisenbahnschienen aus phosphorhaltigen Materialien (Gruner) 509. Gasschweissofen (Sweet) 776.

Härten des Stahles (Jarolimek) 333. 351. 366. (Dietlen) 713. Methoden der Stahlbereitung (Heeren) 504. Manganstahl (Gautier) 735. Richtiger Begriff von Stahl (Akermann) 745.

Bessemerstahlindustrie in Deutschland u. in den Vereinigten Staaten (Wedding) 776.

Uebrige unedle Metalle.

Silberähnliche Legirung (Parkes) 208. Metallcomposition für Axenlager (Künzel) 256. Metallurg. Kupfergewinnung (Lunge) 279. Einfluss von Zinn und Phosphor auf Kupfer (Hampe) 376. Einfl. verschiedener Lösungen auf Metalle (Wagner) 447. 462. Metalllegirungen (Parkes) 576. Phosphorbronze 635. Hunt- u. Douglasprocess auf dem Ore-Knop-Kupferwerke (Olcott) 666. Gediegenes Kupfer am Lake Superior (Blake) 667. Manganbronze 671. Verstählen von Kupferplatten (Böttger) 684. Cämentkupfer (Mazzuoli) 729.

Anlage von Zinkhütten u. Zinkindustrie im Allgemeinen (Laur) 87. Zinkindustrie (Thum) 360.

Reinigung von Blei (Luce) 272. Bleihaltige Zinnfolie 384. Zinnbleilegirungen in Haushalt u. Verkehr (Knapp) 587.

Das homerische Metall Kyanos (Landerer) 23. Quecksilberreduction in Californien 142. Nickelmetall aus den Nickelerzen von Neu-Caledonien (Christofle u. Bouilhet) 634. Vork. von Nickelmineralien in Spanien (Meissonier) 650. Quecksilbergewinnung auf nassem Wege (Sieveking) 682. Herstellung grösserer Gussstücke von Nickel und Cobalt (Winkler) 776. Graphitbildung (Jungk) 777.

Edle Metalle.

Metallurgie des Silbers (Guyard) 232. 635. Goldsuchen und Goldentdeckungen im letzten Jahrzehnt (W. K.) 377.

Verarbeitung der Metalle.

Affiniren von Gold u. Silber (Rössler) 717. Mattätzen u. Blankbrennen des Messings (Schwarz) 24. Galvanoplastik (Kick) 87. 152. 184. (Meidinger) 151. 184. Vernickeln auf galvan. Wege (Baker u. Unvin) 256. Vollendverfahren für Bronze- und Messingwaaren (Dietlen) 464. Metallisation organ. Substanzen (Cazeneuve) 568. Wiedergewinnung des Zinns aus Eisenblechabschnitzeln (Laroque) 591. Anwendg. des Palladiums in der Galvanoplastik (Frantz) 592. Vork. von Arsen in antiken Bronzen (Spirgatis) 605. Hervorrufung des krystall. Gefüges von Zinn auf Weissblechtafeln (Böttger) 639. Ueberziehen von Metallen mit Cobalt (Böttger) 640. Vernickeln und Vercobalten durch Ansieden (Stolba) 701. Borfluorkalium als Flussmittel bei Löthungen (Stolba) 703. Vermessingen von Eisenwaaren (Hess) 768.

Thonwaaren, Cämente, Kitte, Baumaterialien.

Schlämmen von Kaolin (Schwarz) 24. Geschichte der Emaillefabrication (Sussmann-Hellborn) 63. Kali- u. Natronwasserglas als Anstrichfarben 128. Werthstellung des Cämentes (Michaelis) 360. Analysen von chines. Porcellanerden u. Glasurmassen (Kalmann) 587. Chines. Porcellanfabrication (Heintz) 605. Plastische Dinaskrystalle (Bischof) 702. Ofen zum Trocknen von Ziegelsteinen etc. (Bock) 713. Kalkofen mit Gasfeuerung zur Darst. von Kohlens. (Ponsard) 777. Vergolden und Versilbern von Porcellan (Hansen) 800.

Kitt für Aquarien 688.

Zuckerfabrication.

Carbolsäure zur Conservirung der Säfte in den Zuckerfabriken (Hulva) 24. Einw. d. Mineralsalze auf die Krystallisation des Zuckers (Lagrange) 135. Ersatzmittel für Knochenkohle (Melsens) 377. Reinigung und Extraction der Zuckersäfte (Tanneveau) 591. Reinigung u. Entfärbg. der Zuckersäfte (Riffard) 592. Anwendung des bors. Calciums in der Zuckerraffinerie (Klein) 619. Zuckerindustrie Frankreichs (Lamy) 635. Umwandlung der Saccharose in reducirenden Zucker bei der Raffinage (Girard) 650. Krystallisation des Zuckers (Flourens) 666. Extraction d. Saftes aus dem Zuckerrohr (Mignon u. Rouard) 713.

Producte der Gährung.

Branntweinbrennerei.

Hefefabrication (van Heumen und van Hasselt) 729. Nachw. von brennbarem Alkohol in Bier u. Wein (Tollens) 777. Analyse von versch. Weinsorten (Cerletti) 313.

Weinbereitung.

Künstl. Färbung der Weine (Gautier) 487. 603. Best. des Verlustes an Zucker beim Zuckern des Mostes (Boussingault) 568. Nachw. von Fuchsin im Wein (Jacquemin) 605. Schönen d. Weines (v. Babo) 639. Nachw. von Fuchsin u. Arsen im Wein (Husson) 650.

Bierbrauerei.

Hopfen der Bierwürze (Schwarz) 24. Behandlg. von Malz (Garton) 96. Bieruntersuchung (Haarstick) 201. Unters. von Bieren (Schwackhöfer) 232. Verfälschung von Hopfen mit Absynthin (Almén) 271. 286. Bieranalysen (Hilger) 288. Vertheilung des Stickstoffs der Gerste unter den Producten d. Brauprocesses (Zmerzlikar) 390. Antheil der Gährung an der Erzielung blanker u. haltbarer Biere 400. Ein dem Colchicin ähnliches Alkaloid im Bier (Dannenberg) 473. (v. Geldern) 605. Keimung u. über Darst. von Malz (Wallace) 587.

Nahrungsmittel.

Brodbereitung (Sacc) 40. 650. Aufbewahrung rohen Fleisches (Herzen) 232. Eierconserven (Vohl) 264. Sacc's vermeintliches Alkoholferment (Soxhlet) 302. Reisstärkefabrication (Adlung) 360. Condensirte Milch (Gerber) 486. Geschichte der condensirten Milch (Horsford) 587. Essbare Pilze (v. Lösecke) 677. Borax zur Conservation von Fleisch verwerflich (Peligot) 788.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Türkischrothfärberei (Jenny) 88. 169. 264. Wirkung des Ozons beim Färben (Goppelsröder) 264. Einw. einiger Reagentien auf die wichtigsten organ. Farbstoffe (Scurati-Manzoni) 729.

Regeneration verdorbenen Albumins mittels Pepsin (Wagner u. Witz) 123. Eieralbumin u. Blutalbumin (Witz) 320. 335. Blutalbumin u. dessen Anwendung in der Färberei (Starz) 783.

Theerfarbstoffe.

Bildg. von Methylviolet auf der Baumwollfaser (Dupuy) 24. Resorcinschwarz (Wagner) 103. Anilinschwarz (Guyard) 120. 439. (Coquillion) 164. (Meyer) 230. (Rosenstiehl) 326. 457. (Nietski) 470. 710. Einfl. der Säuren in der Türkischrothfärberei (Rosenstiehl) 172. Darst. von Anthrachinon u. Alizarin (Bayer, Weskott und Siller) 208. Färben mit künstl. Alizarin (Forster) 368. Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen (Witt) 421. Neuer Kresolfarbstoff (Annaheim) 534. Eosin (Binschedler u. Busch) 592. Nitralizarin (Rosenstiehl) 596. Unschädlichmachung der Arsenrückstände von der Anilinfarbenfabrication (Winkler) 651. Aurantia (Gnehm; Martius) 729. 822.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Farbstoff des Pflanzenreiches (Niederstadt) 126. Färben mit Aloë (Preston) 390. Corrector des Wassers für das Färben mit Krappfarbstoffen (Rosenstiehl) 439. 635. Geschichte u. Theorie der Türkischrothfärberei (Chateau) 473. Unterscheidung von Alizarinroth u. Extractroth (Wagner) 588. Vanadin in der Anilinschwarzfabrication (Witz) 650.

Mineralfarben.

Ultramarinfabrication (Fürstenau) 264. Farbstoffe aus Pompeji (Palmieri) 345. Chromroth (Prinvault) 391. Ultramarin (Goppelsröder) 473. (Böttinger) 705. (Fischer) 713. Pseudosulphocyan als Farbstoff (W. R. H.) 692.

Anstrichfarben und Lacke.

Wasserglasanstriche (Wagner) 14. Kali- und Natronwasserglas als Anstrichfarben 128. Wasserdichter Firniss für Papier und Gewebe (Johnson) 128. Verbessergn. in der Firnissfabrication (Zingler) 591.

Photographie.

Eisenentwickler (Rottier u. Waldack) 90. Willis'sches Copirverfahren mit Platinsalzen (Stebbing) 175. Goldbad (Norden) 232. Fargier's neues Kohleverfahren (Liesegang) 279. Photographisches Diapositiv (Schnauss) 332. Photomechanischer Druck 511. 527. Jodirung des Collodions (Eder) 514. Alkalische Eisenentwickler (Eder u. Tóth) 569. Umwandlung von Silbernegativen (Eder) 569. Neues Goldbad (Durand) 569. Neues Druckverfahren (Edward) 735. Unmittelbare Uebertragung von Zeichnungen auf Stein (Schnauss) 792.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Ausnutzung der Brennstoffe (Fritz) 232. Gewinnung und Aufbereitung des Anthracits in Pensylvanien (Sauvage) 488. Zur Kenntniss der Steinkohle (Muck) 729.

Kohlenproducte.

Bearbeitung d. Steinkohlentheers auf Anthracen (Duprey) 94. Vercoakung von Anthracit in Süd-Wales (Hackney) 135.

Beleuchtung.

Neues Leucht- und Heizungsgas (Lowe) 15. Gummidichtungen für Gasleitungen (Viehhoff) 96. Destillationsproducte von bituminösen Schiefern (Colemann) 135. Kiesabbrände zur Reinigung von Leuchtgas (Sostmann) 144. Analyse eines Kalkes, welcher zur Reinigung von Gas gedient hatte (Guyard) 232. Schwefelgehalt des Leuchtgases (Vérigo) 49. Brillantes Licht 607. Raffination des Rohpetroleums (Ott) 704. 719. Bestimm. des Schwefels im Leuchtgase (Brügelmann) 761.

Zünd- und Sprengstoffe.

Explosive Körper und Wirkung des Zünders auf comprimirte Schiessbaumwolle (Champion u. Pellet) 8. Dynamit aus Nitroglycerin und Methylnitrat (Girard) 140. Zündhölzchenmischungen (Schwarz) 191. Nitroglycerinverbindung (Gottheil) 256. Zündhölzchenfabrication in Griechenland (Landerer) 592. Fabrication des Dynamits (Sobrero) 667. Zur Kenntniss der neueren Sprengmittel (Hess) 729.

Fette.

Darst. von Seife direct aus Kochsalz (Whitelaw) 135. Untersuchung von Wachs 151. Seifenfabrication (Tardani) 256. Kunstbutter (Meidinger) 304. Künstl. Wachs (Pauvert, Moussay u. Chauvin) 528. Verseifung von Neutralfetten in Autoclaven (Nitsche) 684.

Faserstoffe.

Cellulosefabrication (Rosenhain) 103. (Faudel) 280.

Haï-thao, ein neues Appreturmittel für Baumwollenstoffe (Heilmann) 135. Ersatz für Epine vinnet in der Gerberei (Eitner) 318. Verwendung d. Glycerins in der Gerberei (Uhle) 319.

Jute (Pfuhl) 729. 777.

Reinigung der Wolle etc. (Six) 111. Verhalten der vegetabil. u. animal. Faser beim Carbonisiren der Wolle u. des Tuches (Wiesner) 588.

Baryt zum Entschälen der Seide u. zur Fixation von Metalloxyden auf der Seidenfaser (Tessier

du Motay) 464. Bleichen von Seide vom Eichenspinner etc. (Tessier du Motay) 509.
Braunfärben des Leders 96. Gelborange für Glaçéleder 112.
Verwendung des Wasserglases in der Textilindustrie (Grothe) 92. Chem. Holzstoffverfahren (Ungerer) 319. Papierfabrication aus Holz (Rosenhain) 391. Salpetrigs. Natron als Antichlor (Lieber) 635.

Verschiedenes.

Panamaessenz 64.

Verfälschung.

Erkennung fremder Farbstoffe im Rothwein (Hilger) 619. Wann ist eine Waare als verfälscht zu betrachten? 46. Seifenverfälschung u. Prüfung der Seife (Springmühl) 63. Verfälschung von Essig, Pfeffer u. Kaffee (Hilger) 249. 327. Verfälschung von Hopfen (Almén) 271. 286. Verfälschung von Cochenille mit Zinksulphat (Durrwell) 360. Künstl. Färbung der Weine (Gautier) 487. 603. Prüfung des Malzextractes (Hager) 635. Verfälschungen der Pikrinsäure (Winkler) 746.

Geheimmittel.

Geheimmittel: Resedakräuselpomade 96. Rosenbalsam 111. Sogen. Klostermittel (Wittstein) 635. Geheimmittelschwindel (Krause) 729. Geheimmittel u. Specialitäten (Hahn) 729.

Diverse technische Notizen.

Rasche Zerstörung des Eisens an Eisenbahnbrücken (Kent) 8. Holzconservirung (Krug) 15. Asbestindustrie in Amerika 47. Verw. von Mineralölen zur Erzeugung von Dampf (Gadd) 61. Beobachtungen über den Tabak (Durrwell) 63. Copirtintenstifte (Jacobsen) 78. Benutzung des Wasserglases zur Hauswäsche (Grothe) 92. Fussboden-Belegplatten 93. Campherbereitung in Japan (v. Roretz) 94. Holzconservirung (Lostal) 95. Flüssiger Leim 95. Gummidichtungen für Gasleitungen (Viehhoff) 96. Verwendung der Infusorienerde (Hoffmann) 103. Fray-Bentos-Guano (Tollens) 109. Gehalt der Eieralbuminlösungen an festem Albumin (Witz) 112. Darst. schwarzer Schreibtinten 128. Schlackenwolle (Kletzinski) 136. Verwerthung der städt. Abfallstoffe etc. (Fischer) 140. Abspringen des Leimes 144. Prakt. Verwendung der Salicyls. (Kolbe) 153. Perkins'sche Wasserheizung (Schinz) 153. 313. Tyrische Purpurtinte zum Zeichnen der Wäsche (v. Bell) 160. Künstl. Leder (Thomsen) 208. Stempeltinte (Cré) 272. Verfahren um Gypsgegenständen das Ansehen von Alabaster oder Marmor zu geben (Boschau) 288. Fetthaltiges Condensationswasser als Kesselspeisewasser (Stingl) 416. 430. Weichmachen von Wasser (Kalmann) 432. 448. Gelb zum Färben der Butter etc. (Cazaban) 480. Farbige mit starker Detonation abbrennende Signallichter (Jacobsen) 503. Entgypsung des Wassers durch oxals. Baryt (Anthon) 552. Imprägniren von Hols (Behnisch) 570. Celluloid, neues Präparat aus Schiessbaumwolle und Campher 576. Fabrication des Leimes (Terne) 635. Diamantgesteinsbohrer 639. Veilchenholz (Möller) 640. Apparat zur Abscheidung von fremden Körpern aus Gasen und Dämpfen (Braun) 687. Prüfung gewerbl. Concessionsgesuche 688. Conservirender Anstrich für Hols (Maistrasse) 688. Westl. Gruben der Vereinigten Staaten (Emersley) 714. Verhältnisse des Siebenbürg. Goldbergbaus (Hauch) 714. Schlagwettergase (Günther) 729. Infusorienerde als Putzmittel (Grüne) 736. Uebertragung von Musterzeichnungen auf Metall (Witz) 832.

Statistisches.

Production von Edelmetallen in den Ver. Staaten Am. (Becker) 112. Englands Mineralproduction (K.) 169. Chininverbrauch im Orient (Landerer) 384. Deutschlands Montanproduction im J. 1874 414. Russlands Montanproduction 384. Gold- u. Silberproduction in den Ver. Staaten im Jahre 1874 (Raymond) 480. Kohlen- und Eisenproduction aller Länder (Hewitt) 592. Schwedens Montanproduction im J. 1874 607. Production der Berg- und Salzwerke Preussens im J. 1875 688. Metall- und Kohlenproduction der Ver. Staaten von Nordamerika (Raymond) 704. Handel mit Bernstein in den letzten 10 Jahren (Marcinowski) 746.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Januar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermische Untersuchungen über die Citronensäure, von BERTHELOT und LOUGUININE. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. Groth, Ueber die *Elasticität des Steinsalzes.* (Berl. Monatsber. 1875. 544.)

Warren de la Rue und **H. W. Müller,** Ueber eine *Chlorsilbersäule* von 5240 Elementen. Die Vff. haben im Jahre 1868 eine Chlorsilberkette beschrieben, welche im Wesentlichen mit der Pincus'schen übereinstimmt und von dieser sich nur dadurch unterscheidet, dass das Chlorsilber in Stäbchenform gegossen benutzt wird. Sie haben seit dieser Zeit die Construction mehrfach abgeändert und beschreiben jetzt eine grosse Säule, welche im Ganzen aus 3240 Elementen besteht. Von diesen sind 1080 aus 15,23 Cmtr. langen u. 2160 aus 12,75 Cmtr. langen Glasröhren gebildet. Alle Röhren haben einen Durchmesser von 1,9 Cmtr. und sind mit vulkanisirten Kautschukstopfen verschlossen. Letztere sind mit einem Loche versehen, um einen amalgamirten Zinkcylinder durchzustecken, welcher 0,48 Cmtr. dick und 10,43 Cmtr., resp. 7,93 Cmtr. lang ist. Auf dem Boden einer jeden Röhre sind 14,59 Grm. pulverförmiges Chlorsilber befindlich, welches nach Einführung eines platt geschlagenen Silberdrahtes mit einem Holzstempel möglichst fest gestampft wurde. Der Silberdraht ist auf seiner ganzen Länge oberhalb des Chlorsilbers mit Guttaperchapapier umwickelt, um ihn zu isoliren und vor der Einwirkung des Kautschukstopfens zu schützen. Die Verbindung eines jeden Drahtes mit dem Zinkcylinder des nächsten Elementes ist auf zweierlei Weise ausgeführt: Entweder ist der Zinkcylinder an seinem obersten Ende mit einem kurzen Stücke nicht vulkanisirtem Kautschukschlauche überzogen u. der Silberdraht durch diesen hindurch gesteckt, oder jener ist mit einem Loche versehen, durch welches man den Silberdraht einführt und mittels eines kleinen Messingstiftes festklemmt. Die Elemente sind dicht neben einander in einem Holzkasten angeordnet, welcher auf Füssen von Hartgummi ruht. Die elektromotorische Kraft eines Elementes dieser Säule verhält sich zu der eines Daniell'schen Elementes wie 1,03 : 1. Der Widerstand der ersten 1080 Elemente ist ungefähr 50 p. c. grösser als der der letzten 2160. Der mittlere innere Widerstand eines Elementes, wenn alle 3240 zu einer Säule verbunden sind, wurde gleich 38,5 Ohm'schen Einheiten gefunden. Die ersten 1080 Elemente waren mit einer Lösung gefüllt, welche 25 Grm Chlornatrium, die letzten 2160 dagegen mit einer Lösung, die 23 Grm. Chlorammonium im Liter enthielt. Der Widerstand ist bei Anwendung des letzteren Salzes kleiner, welches übrigens auch aus anderen Gründen vorzuziehen ist, besonders deswegen, weil es nicht wie das Chlornatrium die Abscheidung eines unlöslichen Zinksalzes veranlasst. Die Säule entwickelt 214 C.-C. Knallgas in der Minute, wenn der Strom durch ein Gemisch Schwefelsäure und Wasser (1:8) geleitet wurde, dessen Widerstand 11 Ohm'sche Einheiten betrug. Die Schlagweite der Säule zwischen Kupferelektroden, von denen die eine in eine Spitze, die andere in eine ebene Fläche auslief, betrug in Luft bei Anwendung der mit Chlornatrium gefüllten 1080 Elemente 0,096 bis 0,1 Mmtr. Als man damit noch 1080 der mit Chlorammonium gefüllten Elemente verband, betrug die Schlagweite 0,629 Mmtr., und endlich nach Verbindung sämmtlicher Elemente zu einer einzigen Säule 1,468—1,778 Mmtr. Die beiden letzten Werthe stehen nahezu im Verhältnisse von 4:9 oder im quadratischen

Verhältnisse zu der Zahl der angewandten Elemente. Um die Schlagweite zu bestimmen, entfernt man die Elektroden weiter, als jene ist, auseinander und nähert sie darauf nach u. nach; nach jeder Annäherung schliesst man den Strom der Säule mittels eines eingeschalteten Morse'schen Schlüssels. Sobald der Funken überspringt, liest man an dem Mikrometer die Entfernung der Elektroden ab, schaltet den Messapparat aus und setzt ihn mit einer Säule von nur 10 Elementen in Verbindung, welche ihrerseits mit einem Galvanometer verbunden ist. Man nähert hierauf die Elektroden, bis die Bewegung der Galvanometernadel die Schliessung des Stromes anzeigt, und liest das Mikrometer von Neuem ab. Die Differenz zwischen diesen Zahlen ist gleich der gesuchten Schlagweite.

Die Vff. theilen mit, dass sie in kurzer Zeit eine neue Säule aus 2160 Elementen fertig gestellt haben werden, bei welcher das Chlorsilber wieder wie bei ihrem ersten Apparate um den Silberdraht in Stangenform gegossen ist. Die Röhren dieser Elemente haben 2,54 Cmtr. inneren Durchmesser und 14 Cmtr. Länge; sie sind mit Paraffinstöpseln verschlossen, welche den Silberdraht nicht angreifen u. vollkommener isoliren als das vulkanisirte Kautschuk. Die Chlorsilberstäbchen sind mit beiderseits offenen Hüllen von Pergamentpapier umgeben, um die Berührung mit dem Zink zu verhüten. Eine Einhüllung in Guttapercha ist aus diesem Grunde nicht nöthig. Der innere Widerstand eines so construirten Elementes beträgt nur 2—3 Ohm'sche Einheiten je nach der Entfernung der Zink- und Chlorsilberstäbe; sie entwickeln 3 bis 4,5 C.-C. Knallgas per Minute in dem obigen Voltameter. Die Beständigkeit dieser Säulen ist eine sehr bedeutende; die ersten 1080 Elemente sind seit Anfang Novbr. 1874 in Thätigkeit und geben immer noch nahezu dasselbe Resultat. Die Menge des verbrauchten Chlorsilbers ist äquivalent 1600 C.-C. Knallgas. (C. r. **81**. 686.)

In einer späteren Mittheilung beschreiben die Vff. Beobachtungen, die sie mit Hülfe dieser Säule an Geissler'schen Röhren gemacht haben. (C. r. **81**. 746.)

2. Allgemeine Chemie.

Becquerel, Messen der *Affinitäten bei der Wechselwirkung zweier Lösungen* mittels der elektromotorischen Kräfte. (C. r. **81**. 803.)

V. Markownikoff, Ueber die *Gesetze der directen Addition*. Durch Berthelot ist bekannt, dass das Aethylen und seine Homologen sich direct mit Hydrosäuren verbinden. Aber erst Wurtz hat gezeigt, dass die Mehrzahl der so entstehenden Körper isomer mit den wahren Haloidäthern der einatomigen Gährungsalkohole sind. Die Structurtheorie giebt einen genügenden Aufschluss über die Constitution dieser Isomerien und sie erklärt auch, weshalb das Aethylen bei seiner Verbindung mit Jodwasserstoff dasselbe Aethyljodür giebt, welches man aus Aethylalkohol erhält; allein die Theorie vermag nicht zu erklären, warum das von dem Amylalkohol derivirende Amylen Amylenjodhydrat giebt, das isomer mit dem Jodamyl ist, welches sich von demselben Alkohol ableitet. Man weiss, dass nicht nur die Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere nicht gesättigte Körper der directen Addition fähig sind; andererseits weiss man auch, dass von den anorganischen Molekülen nicht blos die Hydrosäuren einer directen Addition zu organischen Verbindungen fähig sind. Wir schliessen daraus, dass diese Fähigkeit im Allgemeinen einer grossen Zahl von Molekülen gemeinschaftlich ist. Man wird daher die Gesetze auffinden müssen, nach welchen derartige Reactionen Statt finden. Allein dieses Problem bietet einige Schwierigkeiten dar, und zwar nicht allein wegen der geringen Zahl der vorliegenden Beobachtungen, sondern auch, weil man mit derselben nicht gesättigten Substanz mitunter isomere Derivate erhält. In seiner Arbeit über die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffes in den isomeren Buttersäuren hat Vf. im Jahre 1870 folgendes Gesetz ausgesprochen: Wenn ein unsymmetrisch hydrogenisirter Kohlenwasserstoff sich mit einer Haloidwasserstoffsäure verbindet, so addirt sich das Haloid an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom, d. h. zu dem Kohlenstoffe, welcher sich mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffe befindet (I). Dieses Gesetz scheint jetzt von der Mehrzahl der Chemiker angenommen zu sein. Was die unterchlorige Säure betrifft, so führten die beiden bestbekannten Fälle von Addition derselben zu Kohlenwasserstoffen zu entgegengesetzten Schlüssen. Mit dem Butylen $(CH_3)_2CCH_2$ giebt sie das Monochlorhydrin $(CH_3)_2CClCH_2OH$ (Buttlerow), während sie mit Propylen CH_3CHCH_2 das Monochlorhydrin $CH_3CH(OH)CH_2Cl$ giebt (Buttlerow, Markownikoff). Wegen Mangel an Beobachtungsresultaten war Vf. nicht im Stande, etwas Allgemeines über die Vertheilung der Elemente von Cl(OH) auszusprechen. Was die Addition der Wasserstoffsäuren zu gesättigten Molekülen anbetrifft, in denen ein negatives Element an denjenigen Kohlenstoff fixirt ist, der eine doppelte Bindung besitzt, so gab Vf. als Regel an, dass das negative Element sich an die Seite des schon vorhandenen setzt (II), z. B.

$$CH_2{=}CHBr + HJ = CH_3CHBrJ$$
$$CH_3{-}CClCH_2 + HJ = CH_3CJClCH_3.$$

So war der Stand der Sache vor 5 Jahren, und seitdem hat sich unsere Erfahrung nur wenig

erweitert. Zu den Arbeiten, welche die Frage berühren, gehören namentlich die von Henry. Durch das Studium verschiedener Derivate der Allylgruppe ist Dieser zu Schlussfolgerungen gelangt, deren Analogie mit den eben ausgesprochenen ihm entgangen zu sein scheint. Vf. beabsichtigt nicht einen Prioritätsstreit über diese theoretische Frage anzuregen, sondern will diese Gelegenheit nur benutzen, um darauf hinzuweisen, dass das Gesetz von Henry u. die oben ausgesprochene zweite Regel jetzt nicht mehr alle bekannten Fälle von directer Addition umschliesst, und dass man daher dem Gesetze eine andere Form geben müsse. Henry meint, dass im Allgemeinen die Verbindung irgend eines nicht gesättigten Moleküles $C_n H_m X$, mit einem System YZ, welches aus einfachen oder zusammengesetzten Radicalen besteht, derart Statt findet, dass das mehr negative Radical Y immer an den am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoff tritt. In dem System Cl(OH) nimmt er Cl für das negative Radical an und deshalb giebt er dem Propylenchlorhydrin $C_3H_6 + Cl(OH)$ die Formel $CH_2CHClCH_2OH$. Er glaubt die Bestätigung seiner Ansicht in seinem Versuche über die Oxydation des Propylenchlorhydrins durch Salpetersäure erblicken zu dürfen, wobei er Chlorpropionsäure $CH_2CHClCO_2H$ erhalten zu haben meint. Hieraus zieht er den Schluss, dass der Körper C_3H_5ClO, welchen Vf. durch Oxydation derselben Substanz mittels Chromsäure erhielt, der Aldehyd $CH_2CHClCHO$ ist, während Vf. das Product als Monochloraceton CH_2COCH_2Cl auffasst. Es ist für die Theorie der Addition nicht wesentlich zu wissen, welches der beiden Elemente oder Radicale das mehr negative ist; allein es ist nothwendig, bestimmt festzustellen, welchen Verlauf die Reaction unter gewissen genau bestimmten physikalischen und chemischen Bedingungen nimmt. Vf. wird nächstens die Resultate seiner neueren Untersuchungen mittheilen, welche, wie er meint, seine ursprüngliche Ansicht über die Natur des durch Oxydation von $C_3H_6 + ClOH$ erhaltenen Productes bestätigen; für jetzt will er die Aufmerksamkeit nur auf einige allgemeine Punkte lenken, welche die theoretische Seite dieser Frage betreffen. Er erkennt das hohe Interesse von Henry's Arbeiten und die daraus gezogenen geistreichen Schlussfolgerungen an, aber in dem vorliegenden Falle glaubt er nicht, dass dieselben vollständig richtig seien. Es scheint ihm, dass die dem Gesetze durch Henry gegebene allgemeine Form zu absolut ist und nicht immer mit den von anderen Chemikern gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Das Gesetz passt nicht einmal für alle Allylderivate.

Es liegen genug Untersuchungen vor, um den Zusammenhang erkennen zu lassen, welcher zwischen der Richtung, den die sogenannten directen Additionen nehmen, und den Bedingungen, unter denen sie Statt finden, existirt. Je nach diesen Versuchsbedingungen können die beiden Körper, die sich miteinander addiren, bald die eine, bald die andere isomere Verbindung geben. Obgleich diese Beobachtungen noch nicht gestatten, ein alle möglichen Bedingungen umschliessendes Gesetz aufzustellen, so kann man doch über den Einfluss einiger dieser Bedingungen bereits volle Klarheit gewinnen. Vf macht hier zunächst blos auf den Einfluss der Wärme aufmerksam. Reboul hat gezeigt, dass je nach der Temperatur das einfach bromirte Propylen $CH_3CBr{=}CH_2$ mit HBr entweder $CH_3CBr_2CH_3$ oder $CH_3CHBrCH_2Br$ giebt. Nach Geromont und Reboul giebt das Allylbromür $CH_2{=}CHCH_2Br$ unter denselben Bedingungen $CH_3CHBrCH_2Br$ oder $CH_2BrCH_2CH_2Br$. (Nach Henry müsste sich immer nur ein Product bilden.) Diese Betrachtungen führen zu folgenden Sätzen: Wenn sich zu einem nicht gesättigten Molekül $C_n H_m X$ ein anderes Molecularsystem YZ bei niedriger Temperatur addirt, so verbindet sich das mehr negative Element oder die mehr negative Gruppe Y immer mit dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoffatome oder mit demjenigen, welches schon mit einem negativen Elemente direct verbunden ist; bei höherer Temperatur dagegen tritt das Element Z an dieses Kohlenstoffatom, d. h. die Reaction nimmt unter diesen Umständen einen der vorigen entgegengesetzten Verlauf. (C. r. **81**. 668.)

Berthelot, *Thermochemische Untersuchungen* über die *Constitution der Salze in Lösung.* Vf. zeigt, wie die Thermochemie den Bezeichnungen starker und schwacher Säuren und Basen einen bestimmten Sinn verleiht. Starke Säuren und Basen bilden Salze, welche beim Verdünnen ihrer Lösungen nicht zersetzt werden oder vielmehr nur eine unmerkliche Zersetzung erleiden; bei ihrer Vereinigung setzen sie eine constante, von der Verdünnung unabhängige Wärmemenge in Freiheit. Schwache Säuren und Basen sind solche, deren Salze durch Wasser progressiv, theilweise oder vollständig zerlegt werden; ihre Vereinigung entwickelt daher eine mit der Verdünnung veränderliche Wärmemenge. Es scheint nicht unwahrscheinlich, dass die Stabilität der Alkalisalze der starken Säuren dadurch bedingt ist, dass die Bildung der bestimmten Hydrate, welche die Säure und die Basis mit Wasser eingehen, von einer kleineren Wärmeentwickelung begleitet ist als die Bildung des Salzes selbst. Wenn umgekehrt die Alkalisalze schwacher Säuren durch Wasser gespalten werden, so könnte der Grund darin liegen, dass die bei der Bildung der Hydrate der Säure und der Basis frei werdende Wärmemenge die Bildungswärme des Salzes selbst überschreitet. Bei den vorliegenden Fällen, d. h. wenn die Zerlegung des Salzes durch Wasser unvollständig bleibt, befinden sich die Hydrate in theilweise dissociirtem Zustande. Diese Erklärung, welche Vf. als Hypothese aufstellt, würde die Statik der gelösten Salze auf das

dritte Princip der Thermochemie, auf das Princip der Maximalarbeit zurückführen. Vf. zeigt endlich, welche Schlüsse man aus dem Vorstehenden in Bezug auf die Zusammensetzung der Niederschläge, über das Verdampfen der Salzlösungen u. über die Anwendung der Lackmusreaction und der Alkalimetrie ziehen kann. (C. r.; Ber. Chem. Ges. 8. 1591.)

3. Anorganische Chemie.

H. Schwarz, Continuirliche *Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak und Luftsauerstoff.* (Pol. J. 218. 219; C.-Bl. 1875. 721.)

H. Hammerle, Ueber die *Hydrate des Chlorcalciums.* Vf. zeigt, dass die geschmolzene Verbindung $CaCl_2.6H_2O$ durch Umsetzung in eine übersättigte Lösung des Hydrates $CaCl_2.4H_2O$ und Krystallisation dieses bis jetzt noch unbekannten Hydrates interessante Temperaturerscheinungen hervorrufen könne, indem sich die krystallisirende Flüssigkeit zunächst etwas über ihren Schmelzpunkt erhitze, dann erkalte, um endlich wieder bis zum Schmelzpunkte 29,5° sich zu erwärmen, indem sie die Verbindung $CaCl_2.6H_2O$ wiederherstellt. Die Zusammensetzung der neuen Verbindung $CaCl_2.4H_2O$ wird durch mehrere Analysen bestätigt. (Wien. Anz. 1875. 205.)

H. St. Claire Deville und **H. Debray,** Ueber das *specifische Gewicht des Platins und Iridiums* und einiger Legirungen der beiden Metalle. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Platin: Dichte bei 17,6° = 21,48 —21,50.
Iridium: „ „ 17,5° = 22,42.
Legirung: 90 p. c. Pt und 10 p. c. Ir, Dichte bei 17,5° = 21,615.
„ 85 p. c. Pt „ 15 p. c. Ir, „ „ 17,5° = 21,618.
„ 66,67 p. c. Pt und 33,33 p. c. Ir, Dichte bei 16° = 21,874.
„ 5 p. c. Pt und 95 p. c. Ir, Dichte bei 13° = 22,384.

(C. r.; Ber. Chem. Ges. 8. 1591.)

Ch. Friedel und **J. Guérin,** Ueber die *Chlorverbindungen des Titans.* Die Vff. beschreiben das Dititanhexachlorid und zeigen, dass der Körper, den Ebelmen für Titandichlorid gehalten hat, ein Oxychlorid ist (s. C.-Bl. 1874. 310; 1875. 34). Es ist ihnen jetzt gelungen das wirkliche Dichlorid zu bereiten, indem sie das Hexachlorid in einem geeigneten Apparate im Sandbade zur Dunkelrothgluth erhitzten und einen Strom reinen Wasserstoffes darüber leiteten. Es entweicht im Anfang reichlich Titantetrachlorid, aber die Entwickelung hört bald auf; man verdrängt alsdann den Wasserstoff des Apparates durch trockene Kohlensäure und lässt im Kohlensäurestrome erkalten. Es ist nothwendig, diese Versichtsmaassregel anzuwenden, denn das Dichlorid absorbirt in der Kälte Wasserstoff und entzündet sich alsdann an der Luft, indem es wie Zunder brennt. Das Titandichlorid $TiCl_2$ bildet einen schwarzen Körper, der begierig Feuchtigkeit anzieht und sich beim Aufspritzen von wenig Wasser entzündet. Es zerlegt Wasser unter Wasserstoffentwickelung und Bildung einer gelben Lösung. Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht; von Alkohol wird es zersetzt. Im Wasserstoffstrome verflüchtigt es sich bei Rothgluht, ohne vorher zu schmelzen. Mit Brom zusammengebracht wird es rothglühend und erzeugt eine bei 176° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich $TiCl_2Br_2$. (C. r.; Ber. Chem. Ges. 8. 1592.)

4. Organische Chemie.

J. A. Le Bel, Ueber eine *Reaction der Homologen des Athylens,* woraus sich deren Abwesenheit im Petroleum erklären dürfte. Wenn man mit flüchtigen Oelen pyrogenen Ursprungs arbeitet, die reich an nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen sind, so bemerkt man häufig, dass ihre Dichte zunimmt, und dass sie bei der Destillation einen syrupartigen farblosen Rückstand hinterlassen. Vf. hat nachgewiesen, dass diese Veränderung nur bei Gegenwart von Wasser eintritt. Denn Kohlenwasserstoffe die zwischen 60 und 70° sieden und ungefähr $^2/_3$° Hexylen enthalten, blieben während eines ganzen Jahres unverändert, wenn sie vorher durch Chlorcalcium oder Natrium getrocknet waren; dagegen hinterliess dieselbe Substanz, wenn sie über einer Schicht von Wasser aufbewahrt war, bei der Destillation einen beträchtlichen Rückstand, und eine reichliche Menge Substanz war in der wässerigen Schicht gelöst. Die Menge des in dieser Weise veränderten Kohlenwasserstoffes stieg mitunter bis auf 5 p. c. Es ist also ein sehr sorgfältiges Trocknen erforderlich, wenn man die Kohlenwasserstoffe ohne Veränderung aufbewahren will. Die Producte der Einwirkung des Wassers auf die Olefine sind fast ganz und gar in Wasser löslich; die höheren Homologen der Reihe, vom Heptyl an, gaben Krystalle, welche sich aus der wässerigen Schicht und selbst aus dem Oele abschieden. Analoge Substanzen bilden sich in geringer Menge auch in den schweren Oelen und werden nicht selten mit Paraffin verwechselt. Diese Körper werden sehr leicht durch Wärme zerstört. Hat die Zersetzung einmal begonnen,

so setzt sie sich von selbst fort, und wenn man mit beträchtlichen Mengen arbeitet, so kann eine gewaltige Explosion eintreten. Die heftige Zersetzung dieser Hydrate weist auf eine gewisse Analogie der fetten nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem Terpentinöl, dessen Hydrat dieselbe Erscheinung darbietet. Um zu sehen, ob der ursprüngliche Wasserstoff sich bei der Zersetzung seines Hydrates regenerirt, liess man ungefähr 250 Grm. des Productes der Einwirkung von Wasser auf Heptylen tropfenweise in einen Ballon fallen, der in einem sehr heissen Oelbade stand. Nach Vollendung der Reaction fand man eine harzige Masse: Der flüchtige Theil derselben, von dem dabei gebildeten Wasser getrennt, destillirt bei 140°. Er reizt die Augen u. besitzt die Eigenschaften eines nicht gesättigten Alkohols. Obgleich für eine vollständige Condensation gesorgt war, fand man doch den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, welcher durch Destilliren leicht zu isoliren gewesen wäre, nicht wieder. Wenn man sich nun der Ansichten der Geologen über den Ursprung der natürlichen Kohlenwasserstoffe erinnert, so nehmen bekanntlich Einige an, dass diese Körper durch Zersetzung von Oelschichten entstanden sind, welche nach ihrer Bildung bei Abschluss der Luft einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen sind. In der That wird der Anthracit, von dem bedeutende Lager vorhanden sind, als der Rückstand von Steinkohlen betrachtet, die einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt waren. Eine derartige Zersetzung dieser Substanzen hat nun offenbar ausserordentliche Mengen von Oel u. Bitumen geliefert, welche sich in den benachbarten Schichten vertheilen mussten. Ein wichtiger Einwurf, den man dieser Theorie machen kann, ist der, dass die Zersetzungsproducte der Steinkohle durch Rothglühhitze nicht die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind, welche man im natürlichen Petroleum findet, sondern ein Gemenge derselben mit einer grossen Quantität nicht gesättigter Kohlenwasserstoffe. Beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntniss sind wir durchaus nicht zu der Annahme berechtigt, dass die letzteren sich nicht ebenfalls bei der Zersetzung der Steinkohle gebildet haben müssten, und ihre Abwesenheit in den natürlichen Petrolen würde deshalb jener Theorie der Petrolbildung widerstreiten. Dieser Einwurf aber wird durch die obigen Beobachtungen des Vfs. über die Einwirkung des Wassers beseitigt. Da die amerikanischen Petrole immer mit einer grossen Menge Wasser gemischt sind, so kann man annehmen, dass durch eine Reihe ähnlicher Reactionen, wie die beschriebenen, die nicht gesättigten veränderlichen Kohlenwasserstoffe eliminirt und ihre Zersetzungsproducte durch die unterirdischen Wässer entfernt sind, während die Harze u. gesättigten Kohlenwasserstoffe unverändert geblieben sind und das rohe Petroleum, wie man es gewinnt, constituiren. (C. r. **81**. 967.)

H. Schwarz, Ueber Vorkommen von *Methylamin*. Vf. hatte durch Destillation von Fäcalien mit Kalk ziemlich beträchtliche Mengen Ammoniak in der Form von schwefels. Ammoniak erhalten. Als er die Mutterlauge desselben mit starkem Alkohol versetzte, das niederfallende Salz abfiltrirte, den Alkohol abdestillirte und den Rückstand von Neuem mit Kalk kochte, endlich das entwickelte Product in Schwefelsäure auffing und das so erhaltene Salz von Neuem der Alkoholbehandlung unterzog, erhielt er endlich durch erneute Destillation mit Kalk, Auffangen in Salzsäure und Abdampfen nach Zusatz von Platinchlorid eine Platinverbindung, welche beim Glühen 41,09—41,60 p. c. Platin hinterliess. $PtCl_2 + C_2H_6NCl$ = Chlorplatin u. Methylammoniumchlorid enthält aber 41,67 p. c. Platin. Es ist also dem Ammoniak der Fäcalien eine kleine Menge Methylamin beigemengt. (Pol. Journ. **218**. 217.)

G. Fleury, Untersuchung über die *Inversion des Rohrzuckers* durch Säuren u. Salze. Bei dieser Untersuchung studirte Vf. zuerst den Gang der Inversion durch verschiedene Säuren, welche in äquivalenten Mengen angewendet wurden, und stellte die Resultate graphisch zusammen. Es ergiebt sich daraus keine Relation zwischen der Geschwindigkeit der Inversion und den Moleculargewichten der Körper, durch welche dieselbe bewirkt wird. Als man mit derselben Menge Säure verschiedene Mengen von Zucker behandelte, ergab sich, dass die zur vollkommenen Inversion derselben nöthige Zeit constant ist, und zwar innerhalb weiter Grenzen. Variirte man die Säuremenge, so ergab sich, dass die Dauer der Erscheinung mit der Zunahme derselben beträchtlich abnahm. Diese Versuche, in entsprechender Weise discutirt, führten zur Aufstellung folgender Gleichung für die Inversionscurve:

$$1 - y = [kf(a)]^{-x}$$

in welcher k ein Coëfficient ist, der von der Temperatur und Natur der Säure abhängt $f(a)$ eine Function der Säuremenge, welche nicht aus den Versuchen hervorgeht. Versuche mit zweifach schwefelsaurem Kalium und Rohrzucker ergaben, dass dieses Salz theilweise gelöst in der Flüssigkeit existirt. Schwefelsaures Aluminium verhielt sich ähnlich, doch mit dem Unterschiede, dass die Zersetzung progressiv fortschreitet. Essigsäure wirkt nicht stärker als Wasser. Das schwefelsaure Ammonium und wahrscheinlich auch die anderen Ammoniumsalze lassen nicht die geringste Zersetzung durch das Wasser erkennen. Ebenso verhalten sich mehrere Alkaloide, welche nach derselben Methode geprüft wurden. (C. r. **81**. 823.)

L. Bondonneau, Ueber die *Umwandlung der Stärke in Zucker*. Die Umwandlung der Stärke in Zucker bei Gegenwart von Wasser wird auf zwei verschiedene Arten erklärt. Nach der älteren Ansicht geht die Stärke zuerst in Dextrin über, welches dann durch Hydratation Glykose bildet; nach der neueren Ansicht nimmt man dagegen eine Spaltung an, wodurch sich gleichzeitig Dextrin und Glykose bildet. Das Studium der Reactionen und Producte, welche dadurch entstehen, hat dem Vf. gezeigt, dass nur die erste Hypothese mit den Beobachtungsresultaten stimmt; denn wenn man eine Spaltung des Dextrinmoleküles annimmt, so kann zu irgend einer Zeit der Reaction und so lange überhaupt noch Stärke vorhanden ist, der saccharificirte Theil nicht weniger als 25 p. c. Glykose enthalten nach der von Musculus aufgestellten Gleichung:

$$4C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + 3C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Vf. hat nun bei einem Versuche die Saccharification, bevor noch alle Stärke verschwunden war, unterbrochen und das Product analysirt. Die Analyse ergab 13,7 Glykose und 86,3 Dextrin. Uebrigens dürfte nach jener Hypothese ausser der Glykose nur noch ein einziges Dextrin vorhanden sein; wie sich aber weiter unten zeigen wird, traten bei jeder Saccharification drei Isomere auf. Wenn man die Producte der Einwirkung von Säuren in irgend einer Phase der Reaction untersucht, so findet man, dass im Anfange der Saccharification die Flüssigkeit durch Jod roth gefärbt wird und dass das Dextrin, durch Alkohol abgeschieden und darauf durch die gewöhnlichen Mittel gereinigt, aus einem wechselnden Gemenge von färbbarem Dextrin (welches identisch mit dem durch Röstung erhaltenen ist und von dem Vf. mit α bezeichnet wird) und nicht färbbarem Dextrin besteht; die Zusammensetzung dieses Gemenges kann man durch colorimetrische Prüfung der durch Jod hervorgebrachten rothen Färbung unter Vergleichung mit der von α erzeugten feststellen. Wenn die Einwirkung der Säure weiter fortgesetzt wird, so nimmt das α-Dextrin mehr und mehr ab und verschwindet zuletzt ganz. Durch Alkohol wird dann ein anderes Dextrin abgeschieden, welches sich durch Jod nicht färbt und identisch mit dem ist, das man durch Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister erzeugt. Vf. bezeichnet es mit β. Als man die alkoholische Lösung, welche man durch Abscheidung des α- und β-Dextrins erhalten hatte, concentrirte, darauf mit absolutem Alkohol behandelte, bis die ganze Substanz in diesem Reagens löslich war, so ergab die Analyse dieser löslichen Substanz, dass sie ein Gemenge von Glykose und einem nicht reducirenden Producte war: 75,4—70,2 Glykose u. 24,6—29,8 nicht reducirender Körper. Letzteres Product verwandelt sich unter der Einwirkung von verdünnten Säuren ganz und gar in Glykose, woraus folgt, dass es eine intermediäre Substanz zwischen dem β-Dextrin und der Glykose ist. Man könnte denken, dass es einfach nur β-Dextrin sei, welches durch das Mitvorhandensein der Glykose in Lösung erhalten worden war, aber ist nicht der Fall, weil in einer conc. wässerigen Lösung von 90 Thln. Glykose und 10 Thln. β-Dextrin das letztere durch absoluten Alkohol gefällt wird. Man kann dieses Product vielmehr als ein Dextrin betrachten, von dem es auch die hauptsächlichsten Charaktere besitzt: Nichtreduction der Kupferlösung, leichter Uebergang in Glykose und starkes Rotationsvermögen. Vf. bezeichnet diese Substanz mit γ. Dieselben Producte entstehen durch Einwirkung von Diastase. Die Gegenwart des α-Dextrins, obgleich nur vorübergehend, kann nicht in Zweifel gezogen werden, weil die Lösung sich durch Jod roth färbt; das β-Dextrin ist das Hauptproduct: Man kann es leicht durch Alkohol abscheiden. Endlich lässt sich auch in der alkoholischen Lösung, wenn sie wie oben behandelt wird, die Gegenwart beträchtlicher Mengen von γ-Dextrin darthun. (C. r. **31**, 972.)

O. Hesse, Ueber *Opianin*. Das Material zu dieser Untersuchung erhielt Vf. durch Hinterberger, welcher das von Engler aus dem ägyptischen Opium gewonnene Alkaloid bekanntlich als neu ansprach und Opianin nannte. Es bestand aus schönen farblosen Prismen, die bei der Betrachtung mit der Loupe nichts Fremdartiges erkennen liessen, welche aber gleichwohl hinsichtlich der Form von denen des Narcotins, mit welchem man es verglich und das absolut rein war, zu unterscheiden waren. Allein diese Differenz kam in Wegfall, als eine Probe des Opianins aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde, während sich andererseits aus Narcotin dieselben Formen erhalten liessen, als zu dessen Auflösung starker Alkohol genommen wurde. Diese Differenz im Aussehen beider Präparate war also nur durch das angewandte Lösungsmittel bedingt. Zu concentrirter Schwefelsäure verhielt sich dieses Alkaloid genau so, wie Vf. es früher für Narcotin angegeben hat. In Aether und in Alkohol löste es sich ziemlich schwer, leicht jedoch in Chloroform. Die letztere Lösung gab bei $p = 2$, $l = 100$, $t = 22{,}5°$ eine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes von $-4{,}15°$, waraus $\alpha_D = -207{,}5°$ folgt. Unter denselben Verhältnissen zeigt das Narcotin das gleiche Drehungsvermögen. Uebrigens wurde auch die chloroformische Narcotinlösung mit Opianinlösung verglichen, so zwar, dass die Nicol für die letztere Lösung genau eingestellt und diese dann durch die gleichconcentrirte Narcotinlösung substituirt wurde, wobei keine Ablenkung gegenüber der anderen Lösung Statt fand. Auch hieraus folgt, dass das Opianin in seiner chloroformischen Lösung genau dasselbe optische Verhalten zeigt, wie das Narcotin. Das Opianin besitzt ferner denselben Schmelzpunkt wie das Narcotin. Für diese Beobachtungen wurden die zu vergleichenden Substanzen in

Haarröhrchen nebeneinander im Oelbade erhitzt. Das Schmelzen beider Substanzen fand zu gleicher Zeit Statt, als nämlich die Temperatur des Oelbades auf 176° C. gestiegen war. Das Opianin enthält kein Krystallwasser. Beim Verbrennen der bei 100° getrockneten Substanz erhält man 63,82 C und 5,73 H; Berechnet für Narkotin 63,92 C und 5,57 H. Zu verdünnten Säuren verhält es sich ganz so wie das Narkotin. Die verdünnte salzsaure Lösung des Opianins gab auf Zusatz von Platinsulution einen gelben, anscheinend amorphen Niederschlag, der im Exsiccator getrocknet wurde und bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel des Narkotinplatinchlorides übereinstimmten. Aus Alledem folgt, dass das Opianin absolut reines Narkotin ist. Wenn gleichwohl Hintereberger früher einen Unterschied zwischen diesem und dem gewöhnlichen Narkotin bemerkte, so kann dies wohl nicht anders als dadurch veranlasst sein, dass ihm ein unreines Narkotin als Vergleichsobject zu Gebote stand. (Ann. Chem. **178.** 241.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Is. Pierre, Ueber die *Erschöpfung des Bodens durch die Aepfelbäume.* (C. r. **81.** 810.)

P. Thenard zieht den Inhalt der vorigen Note in Zweifel. (C. r. **81.** 812.)

P. Truchot, Ueber die *Fixation des atmosphärischen Stickstoffes im Boden.* Dehérain hat aus Versuchen geschlossen, dass der Stickstoff in der Ackererde durch die hohlenstoffhaltigen Ulminsubstanzen fixirt werde, welche der Sitz einer eigenthümlichen, unter Kohlensäureentwickelung Statt findenden Verbrennung seien. Um für oder gegen diese Ansicht ein Argument zu finden, hat Vf. in verschiedenen Erden den organischen Stickstoff und den Kohlenstoff bestimmt, jenen durch Verbrennen mit Natronkalk, diesen durch zweifach chroms. Kali und Schwefelsäure nach vorgängiger Zersetzung der Carbonate. Der ammoniakalische Stickstoff war besonders bestimmt worden u. von dem organischen abgezogen. Vf. glaubt nun aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass die Ulminsubstanzen in der That den Stickstoff fixiren. (C. r. **81.** 945.)

F. Glénard, Ueber die *Coagulation des Blutes.* Vor einiger Zeit haben Mathieu und Urbain die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Coagulation des Blutes die Ausscheidung des Fibrins durch die Kohlensäure hervorgerufen werde (C.-Bl. 1874. 661); so lange das Blut in dem Organismus ist, soll die Kohlensäure durch die Blutkörperchen gebunden sein, aber nach dem Austritte des Blutes aus den Gefässen in Freiheit gesetzt werden und sich alsdann mit dem gelösten Fibrin vereinigen können. Vf. hat nun einen Versuch ausgeführt, welcher diese Theorie umstösst. Er unterbindet die Jugularvene eines Esels an zwei Stellen, nimmt das dazwischenliegende 32,5 Grm. wiegende Segment heraus und überlässt es in verticaler Stellung $^3/_4$ Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit haben sich die Blutkörperchen zu Boden gesetzt und man kann mittels einer dritten Ligatur die letzteren von dem darüberstehenden klaren Plasma trennen. Man öffnet alsdann die untere Ligatur, lässt die Blutkörperchen (13 Grm.) ausfliessen, wäscht den offenen Theil des Segmentes mit destillirtem Wasser, füllt ihn mit Kohlensäure, unterbindet wieder und öffnet endlich die mittlere Ligatur. In dem Segmente befindet sich jetzt farbloses Plasma mit Kohlensäure in directer Berührung und dennoch findet keine Coagulation Statt, selbst nicht nach einer Stunde: wurde das Segment geöffnet und das Plasma auf ein Filter gegossen, so filtrirte es vollständig ohne einen Rückstand zu lassen und die filtrirte Flüssigkeit coagulirte bald. Dieser Versuch, sowie die früheren Versuche von Gautier, wonach Plasma, welches 5 p. c. NaCl enthält, nicht coagulirt, sondern eingedampft, gepulvert und selbst bei 100° getrocknet werden kann, ohne seine Coagulirbarkeit beim Lösen in viel Wasser einzubüssen, sind der Theorie von Mathieu und Urbain durchaus ungünstig. Das getrocknete Plasma kann in der That keine Kohlensäure mehr enthalten und dennoch coagulirt es beim Lösen in kohlensäurefreiem Wasser; andererseits kann das Plasma, welches 5 p. c. NaCl enthält, mit Kohlensäure behandelt werden, ohne zu coaguliren, obschon es alsdann mehr Kohlensäure aufnimmt, als die Coagulation des gelösten Fibrins erfordern würde. (C. r.; Ber. Chem. Ges. **8.** 1593.)

Is. Pierre, Ueber die *physiologische Wirkung der Alkohole*, welche in den gewöhnlichen *Branntweinen* enthalten sind. (C. r. **81.** 808.)

7. Analytische Chemie.

A. Commaille, Ueber die *Trennung des Cholesterins von Fett.* Vf. hatte zu prüfen, ob die obige aus einer kranken Leber ausgezogene Substanz Cholesterin enthält. Diese Flüssigkeit war durch gewöhnlichen Aether extrahirt worden und löste sich vollständig in Alkohol von 85° auf. Um das Cholesterin zu trennen, wurde die Substanz mit kaustischem Natron verseift und nach Abkühlung u. wiederauflösung der Seife mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb das Cholesterin in Form der bekannten Blättchen zurück. (C. r. **81.** 819.)

G. Merz, Zur *Prüfung der Echtheit des Olivenöles.* Wird ein Tröpfchen Olivenöl, auf

einer Glasplatte flach ausgebreitet, 12 Stunden lang in einem auf ca. 100° C. geheizten Luftbade stehen gelassen, so zeigt sich nach dem Erkalten der Flüssigkeitsgrad nur wenig geändert. Ebenso verhält sich das aus Olivenöl abzuscheidende Fettsäuregemisch. Ein Tröpfchen Leinöl erscheint nach derselben Behandlung völlig trocken und kautschukartig, die freien Fettsäuren des Leinöles werden hierdurch hart wie ein trockenes Harz. Hiernach lässt sich wenigstens der Zusatz eines eigentlichen trocknenden Oeles zu Olivenöl sicher entdecken, indem so verfälschtes Olivenöl durch die angegebene Behandlung dickflüssig werden wird. Welche anderen Oele sich dem Olivenöle, und welche sich dem Leinöle bei der angegebenen Behandlung ähnlich verhalten, möchte von anderen Seiten untersucht werden, weil dem Vf. andere ächte Oelsorten nicht verfügbar sind. Als Unterlage für die Oeltröpfchen empfiehlt sich eine dickere Glasplatte, in welcher durch die Sandblasemaschine Näpfchen von 5 Mmtr. Durchmesser und 1 Mmtr. Tiefe mit ebenem Boden ausgehöhlt sind. Das Entnehmen und Einfüllen eines kleinen Oeltröpfchens von möglichst gleichbleibender Grösse und die Untersuchung des Flüssigkeitsgrades kann mit einer Stopfnadel geschehen. Die Dauer der Erwärmung lässt sich begreiflich abändern. (D. Ind.-Z. 1875. 466.)

G. Merz, Zur *Prüfung der Aechtheit fetter Oele.* Diese Prüfung erfordert den Besitz einer kleinen Partie unzweifelhaft ächten Oeles von der Gattung des auf die Aechtheit zu untersuchenden. Mischt man in einem Glasgefässe zwei Oele verschiedener Gattung, so zeigen sich dabei in Folge des verschiedenen optischen Verhaltens sogenannte Schlieren, eine Erscheinung, welche Jedem von Bereitung des Zuckerwassers her bekannt ist. Entstehen nun diese Schlieren beim Vermischen eines zu prüfenden Oeles mit ächtem Oele der gleichnamigen Sorte, so ist auf die Unächtheit des zu prüfenden Oeles zu schliessen. Die Ausführung des Versuches ist folgende. Man giesst in eine etwa 2 Cmtr. weite Probirröhre eine etwa 4 Cmtr. hohe Schicht des zu prüfenden Oeles und in ein anderes Gefäss eine ähnliche Partie von gleichnamigem ächten Oele. Beide Probirröhren stellt man etwa 10 Minuten lang in ein Becherglas mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, damit die Oele gleiche Temperatur erlangen. Alsdann giesst man das eine Oel in das noch im Wasser stehende andere Oel, rührt alsdann mit einem Drahte und in Absätzen um und beobachtet dabei, ob sich während der Mischung Schlieren bilden. Man lernt die Erscheinung kennen, wenn man z. B Olivenöl, Rüböl, Leinöl zu zweien mischt, wobei sich starke Schlieren zeigen. Dem Vf. stehen nur wenige Oelsorten unzweifelhafter Aechtheit zu Gebote; er will deshalb durch diese Veröffentlichung dazu anregen, dass Andere die angegebene Prüfung auf möglichst viele Oelsorten, besonders auch gleiche Oelsorten von verschiedenem Boden und verschiedener Gewinnungsart anwenden möchten, damit ein richtiges Urtheil über die Sicherheit und Genauigkeit dieser Oelprobe, welche doch wohl zuverlässiger, als die Oelwaagenprobe sein dürfte, erlangt werde. (D. Ind.-Z. 1875. 466.)

8. Technische Chemie.

A. Scheurer-Kestner, Ueber den *Verlust*, welchen die *Platinapparate* bei der *Concentration von Schwefelsäure* erleiden. Die Gewichtsabnahme dieser Apparate ist nicht durch eine einfache mechanische Wirkung der siedenden Schwefelsäure bedingt. Wenn die Säure von Stickstoffoxyden frei ist und auf 94 p. c. H_2SO_4 concentrirt wird, so löst sie ungefähr 1 Grm. Platin per 1000 Kgrm.; wird die Concentration auf 988 p. c. getrieben, so beträgt der Verlust 6—7 Grm. Platin per 1000 Kgrm. Säure; erreicht die Säure 995 p. c., so lösen sich 9 Grm. Platin per 1000 Kgrm. Säure. Enthält endlich die Säure, mit der man den Apparat beschickt, Stickstoffverbindungen, so löst sich das Metall in viel bedeutenderer Menge. (C. r.; Ber. Chem. Ges. **8**. 1593.)

L. Champion und **H. Pellet**, Ueber die *explosiven Körper* und über die *Wirkung des Zünders auf comprimirte Schiessbaumwolle.* (C. r. **81**. 982.)

W. Kent, Ueber die *rasche Zerstörung des Eisens an Eisenbahnbrücken.* (Pol. Journ. **218**. 257.)

Fr. Bode, Ueber Thibault's Apparat zur *Fabrication von Superphosphat.* Vf. referirt über den bereits früher (C.-Bl 1875. 410) beschriebenen Apparat, wobei er namentlich den Vorzug desselben hervorhebt, dass er die beim Aufschliessen mancher Phosphate auftretenden schädlichen u. lästigen Dämpfe beseitige. Die Anordnung erscheint ihm indess zu complicirt und er macht Angaben, wie der Apparat wohl zweckmässig vereinfacht werden könnte. (Pol. J. **218**. 249.)

V. L'Olivier, Ueber die *Salpeterindustrie* in Südamerika. Die Existenz der grossen Salpeterlager in Südamerika ist seit dem Jahre 1821 durch Mariano de rivero bekannt; aber erst seit nicht viel länger als 10 Jahren ist ihre Ausbeutung in lebhaftem Gange. Der natürliche Natronsalpeter oder Caliche bildet unregelmässige u. isolirte Schichten, welche mit Ablagerungen von gewöhnlichem Kochsalz und bors. Kalk abwechseln. Das Lager befindet sich in einer Höhe von 1000 Meter über dem Meeresspiegel in der Pampa längs der Küste des Stillen Oceans vom 19—23° südlicher Breite. Lange Zeit hindurch kannte man nur die Lager in der Provinz Tarapaca (Peru), aber seit einigen Jahren wurden auch in

Bolivia bei Antosagasta und im Bassin von Loa weitere Lager entdeckt. Vf. spricht seine Vermuthungen über die Entstehung dieser Salzablagerungen aus. Abgesehen von seinen erdigen Bestandtheilen ist der Caliche ein Gemenge verschiedener Salze, wie die folgenden Analysen aus dem Bassin von Loa zeigen:

Salpeters. Natron	51,50	49,05	18,60
Schwefels. Natron	8,99	9,02	16,64
Chlornatrium	22,08	28,95	33,80
Chlorkalium	8,55	4,57	2,44
Chlormagnesium	0,43	1,25	1,62
Kohlens. Kalk	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure u. Eisenoxyd	0,90	2,80	3,00
Jodnatrium	—	Spuren	—
Unlösliche Substanzen	6,00	3,18	20,10

Man sieht, dass der Gehalt an salpeters. Natron sehr variirt. Einige Caliches liefern 60—70 p. c. u. mitunter wird krystallisirtes salpeters. Natron gefunden. — Das Rohmaterial wird zerstossen, ausgelaugt und die Lauge eingedampft, wodurch man den käuflichen Natronsalpeter, der 95—96 p. c. reines salpeters. Natron enthält, gewinnt. Die jetzt hierzu gebräuchlichen Apparate liefern bis 100 Tonnen Salz in 24 Stunden. Aus den Mutterlaugen gewinnt man Jod. Im vorigen Jahre befanden sich in Peru 131 Fabriken, welche, wenn sie mit voller Thätigkeit arbeiteten, 780000 Tonnen Salpeter herstellen könnten. Allein die Production hat nie 300000 Tonnen überschritten. (C. r. **81.** 730.)

Fr. Bode, *Salpetersäure-Condensation.* Auf der chem. Fabrik zu Ruysbroeck bei Brüssel wendet man, um die Kühlung der entbundenen Salpetersäure und damit ihre Condensation zu beschleunigen, eine direct hinter dem Zersetzungsgefässe angebrachte Vorrichtung an, welche von Göbel zu Ruysbroeck herrührt und aus einem System von Glasröhren besteht, hinter welchem nur noch 3—4 Condensationsvorlagen nöthig sind, wo man deren, ohne jene Vorrichtung, 12—14 bedarf. Die Vorrichtung soll gut haltbar und dauerhaft sein und dürften sich besonders auf die Dauerbarkeit der ersten Töpfe und Rohre, welche direct hinter dem Apparate stehen und gewöhnlich wegen der Hitze schnell verschleissen, von wohlthätigem Einfluss zeigen. (Pol. J. **218.** 277.)

Thermische Untersuchungen über die Citronensäure,

von

Berthelot und Louguinine.

Die Vff. haben zuerst die Verbindungen der Citronensäure mit einem festen Alkali (Natron), dann mit einem flüchtigen Alkali (Ammoniak) und endlich mit einer alkalischen Erde (Baryt) untersucht. Die Verbindungen wurden mit 1, 2, 3 oder mehr Aequivalenten der Base hergestellt. Hiernach wurde der Einfluss der Verdünnung bestimmt, besonders auf die dreibasischen Salze. Weiter liess man auf 1 Aeq. Citronensäure zwei Basen, Natron und Ammoniak successive wirken, und endlich studirte man die reciproken Verdrängungen der Citronensäure, der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure und der Essigsäure gegenüber einer und derselben Base.

Citronensäure und Natron.

$C_{12}H_8O_{14}$ (1 Äq. od. 192 Gr. = 6 Lit.)	+ NaO (1 Äq. = 2 L.)	bei 15°	entw. + 12,60 Cal.		also NaO:12,60
„	+ $1^1/_2$ NaO	„ 17°	„ + 19,00		
„	+ $1^1/_3$ NaO	„ 9°	„ + 19,12	„ u. + 18,90	„ NaO:12,67
„	+ 2 NaO	„ 9°	„ + 25,54		„ NaO:12,77
„	+ $2^1/_3$ NaO	„ 10°	„ + 32,17		„ NaO:12,87
„	+ 3 NaO	„ 10°	„ + 38,76		„ NaO:12,92

Diese Resultate stimmen mit den von Thomsen erhaltenen überein, abgesehen von geringen Abweichungen, die wohl auf Verschiedenheiten in der Concentration und der Temperatur zurückzuführen sind. Ueber die obigen Verhältnisse der Base bei der angewandten Verdünnung sind die Wirkungen nicht mehr mit Genauigkeit mess-

bar. Wenn man aber eine concentrirtere Citronensäure anwendet, so entwickelt das vierte Aequivalent Natron noch eine sehr wahrnehmbare Wärmemenge:

$C_{12}H_5Na_3O_{14}$ (1 Aeq.=3 Lit.)+NaO (1 Aeq.=1 Lit.) bei 13° entw. +0,78
Dieselbe Flüssigkeit mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt absorbirt —0,70

Eine zweite gleiche Verdünnung veranlasst nur noch eine Veränderung von 2 Tausendstel Grad, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Man findet ferner

$C_{12}H_5Na_3O_{14}$ (1 Aeq. = 3 Lit.) + 2 NaO (1 Aeq. = 1 Lit.) bei 13° +0,85

Diese letzteren Resultate stimmen nicht mehr mit denen überein, welche Thomsen für die Reaction eines Ueberschusses an Base (6 NaO) auf Citronensäure veröffentlicht hat; denn danach giebt eine 5 Mal so viel verdünnte Lösung noch einen thermischen Effect, welcher den der Bildung des dreibasischen Citrates um +3,43 Cal. überschreitet. Allein dieser Ueberschuss wurde durch Subtraction zweier viel grösserer Zahlen gefunden, während die Vff. direct das Natron auf das dreibasische Citrat und zwar in weit concentrirteren Flüssigkeiten einwirken liessen, wodurch die Menge des dreibasischen Citrates und in Folge die Wärmeentwickelung zunimmt. Auch glauben sie die Abweichung zwischen ihren und den Thomsen'schen Resultaten auf einen Fehler zurückführen zu müssen, den Letzterer entweder bei der Bestimmung der Säure oder bei den thermischen Messungen begangen hat.

Man kann aus den obigen Versuchen folgende Schlüsse ziehen:

1. 1 Mol. Citronensäure gelöst, $C_{12}H_8O_{14}$ = 192 Grm., entwickelt mit 5 Aeq. Natron (NaO = 31 Grm.) eine beinahe 3 Mal so grosse Wärmemenge als 1 Mol. Essigsäure, nämlich 12,9 × 3 statt 13,3. Das ist eine charakteristische Eigenschaft der dreibasischen Säuren, von denen 1 Mol. äquivalent ist drei einbasischen Molekülen. Th. hat bereits die gleiche Bemerkung gemacht.

2. Die 3 Aequivalente Natron, successive hinzugefügt, geben nahezu gleiche Wärmetönungen, was nichts Anderes bedeutet, als dass die Bildung der sauren Citrate aus dem dreibasischen Citrate und freier Säure nur von ausserordentlich geringer Wärmetönung begleitet ist. Das Gleiche gilt übrigens für die sauren Oxalate, Tartrate, Acetate und Valerianate; für die letzteren aber ist die Erscheinung durch eine Wärmeentwickelung charakterisirt, während bei den Oxalaten, Tartraten und Citraten eine geringe Wärmeabsorption Statt findet. Diese Kleinheit der Wärmetönung bei der Bildung der gelösten sauren Salze rührt, wie Berthelot bei seinen früheren Untersuchungen dargethan hat, von gewissen Compensationen zwischen den Lösungswärmen der Säuren und ihrer Salze her; denn die Bildung der krystallisirten sauren Salze aus ihren festen Componenten (Säuren und neutrale Salze) giebt immer eine Wärmeentwickelung.

3. Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser nimmt die Wärmeentwickelung nicht mehr zu, wenn man mehr als 3 Aequivalente Base zusetzt; dagegen beobachtet man eine solche Zunahme noch bei Anwendung von concentrirteren Flüssigkeiten. Dieses Resultat kann auf Grund der Theorie vorausgesehen werden; denn die Citronensäure ist ein Körper von gemischter Function, eine dreibasische Säure und ein einatomiger Alkohol, $C_{12}H_6(H_2O_2)(O_4)_3$. Die sauren Eigenschaften bleiben bestehen, welches auch die Verdünnung des Salzes sein mag, während die alkalischen Alkoholate durch eine hinreichende Menge Wasser zerstört werden (vgl. Berthelot's frühere Untersuchungen). Dieser Fall tritt für das vierte basische Citrat ein.

4. Dieser Umstand, die Stabilität der dreibasischen alkalischen Citrate ist die Ursache, dass man die Citronensäure durch Baryt und Lackmus titriren kann, wie Berthelot und Saint-Gilles schon vor langer Zeit gezeigt haben. (Ann. Chim. Phys. [3] 65. 402.)

Einwirkung von Wasser auf die Citrate. — Für das dreibasische Natriumcitrat findet man:

$C_{12}H_5Na_3O_{14}$ (1 Aeq. = 6 Lit.)	+ 1 Vol. Wasser bei 13,4°		—0,21
„	+ 3	„	—0,36
„	+ 5	„	—0,30

Dies sind sehr geringe Wärmeabsorptionen; dasselbe beobachtete man bei parallelen Verdünnungen der Säure und der Base. Hierdurch kommt man zu dem Schlusse, dass die Bildungswärme des dreibasischen Natriumcitrates, auf obige Grade verdünnt, durch Zusatz einer grösseren Menge Wasser keine Aenderung mehr erleidet. Das vierbasische Citrat dagegen wird wie oben erwähnt durch Verdünnung zersetzt.

Citronensäure und Ammoniak.

$C_{12}H_8O_{14}$ (1 Aeq.=6 Lit.)	+ NH_3 (1 Aeq.=2 Lit.)	bei 10°	+11,19,	also NH_3	11,19
„	+ $2NH_3$	„	+22,44	„	11,22
„	+ $3NH_3$	„	+33,99	„	11,33
Man fügt zu	$2NH_3$	„	+ 0,18		

Die aus dieser Versuchsreihe sich ergebenden Schlussfolgerungen sind dieselben wie für die Natriumcitrate, ein charakteristisches Verhalten der dreibasischen Citrate. Denn gegenüber der Kohlensäure und der Borsäure verhält sich das Ammoniak, eine weit schwächere Base als das Natron, wesentlich anders. Der Unterschied zwischen der Wärmetönung der beiden dreibasischen Citrate beträgt +1,59 für 1 Aeq. NH_3, substituirt durch 1 NaO; für die zweibasischen Citrate beträgt der Unterschied 1,55 und für die einbasischen 1,41, Zahlen, welche wenig von einander verschieden sind, ebenso wie die analogen Substitutionen bei den Sulphaten, Nitraten, Chlorüren und Acetaten des Natrons und Ammoniaks.

Citronensäure und Baryt.

$C_{12}H_8O_{14}$ (1 Aeq.=6 L.)	+ $^1/_2$BaO (1 Aeq.=6 L.)	entw. bei 14°	+ 6,70	(alles bleibt gel.)
„	+1 BaO	„ „	+13,37	(alles gelöst)
„	+2 BaO	„ „	+27,70	(Niederschlag)
„	+3 BaO	„ „	+42,72	(Niederschlag)
„	ein 4. BaO hinzugefügt	„	+ 0,69	

Auch hier ergeben sich dieselben Schlussfolgerungen, nur mit dem Unterschiede, dass die Entstehung eines zweifach sauren Citrates durch die vollkommene Löslichkeit angezeigt ist. Die Entstehung der Niederschläge vermehrt die Wärmetönung nicht bedeutend, weil dieselbe bis zum dritten Aequivalente nahezu proportional den Barytäquivalenten ist. Indess ergiebt sich, dass bei der Bildung des dreibasischen Citrates $^1/_{10}$ Wärme mehr entwickelt wird als bei der des dreibasischen gelösten Citrates. Man müsste aber die Reaction für wasserfreie Salze umrechnen, wenn man vergleichbare Zahlen erhalten wollte.

Das vierte Barytäquivalent, dem dreibasischen Salze zugefügt, entwickelt noch etwas Wärme, woraus hervorgeht, dass die Tendenz zur Bildung eines vierbasischen Salzes vorhanden ist. Dieser Beweis ist um so schlagender, als das dreibasische Citrat schon fertig gebildet und aus der Flüssigkeit als Niederschlag abgeschieden ist, wodurch jede Annahme einer theilweisen Zersetzung durch Wasser ausgeschlossen ist.

Citronensäure und zwei verschiedene Basen.

Erste Reihe: *Mononatriumcitrat und Ammoniak.*

$C_{12}H_8O_{14}$ (1 Aeq. = 6 Lit.) + NaO (1 Aeq. = 2 Lit.)		+12,60	
„	Man fügt zu NH_3 (1 Aeq.=2 L.) bei 13°	+11,60	
„	„ ein zweites NH_3	+11,35	+38,71.
„	Dazu NaO	+ 1,62	
„	Ein zweites NaO	+ 1,54	

Zweite Reihe: *Dinatriumcitrat und Ammoniak:*

$C_{12}H_8O_{14}$ + 2 NaO	+25,54	
„ Man fügt zu NH_3 bei 13°	+11,16	+38,42.
„ Dann NaO	+ 1,72	

Diese Versuche wurden ausgeführt, um gewisse eigenthümliche Resultate zu controliren, welche man bei den Natriumammoniumphosphaten erhalten hatte. Sie zeigen, dass das Molekül der Citronensäure successive die beiden verschiedenen Basen aufnimmt, um gelöste Doppelsalze zu bilden. Sie zeigen ferner, dass das Ammoniak in den Citraten vollständig durch Natron verdrängt wird; denn die Wärmeentwickelung entspricht dieser vollständigen Verdrängung, und die Summe aller Wärmetönungen von der freien Säure an bis zur Fertigbildung des dreibasischen Salzes ist nahezu gleich der Bildungswärme des dreibasischen Natriumcitrates, nämlich 38,76.

Einwirkung der Säuren auf die Citrate.

1. *Chlorwasserstoffsäure und lösliche Citrate.*

$C_{12}H_5Na_3O_{12}$ (1 Aeq. od. 258 Grm. = 6 Lit.)	+ ½ HCl (1 Aeq. = 2 Lit.)	bei 13°	+0,24
		ber.	+0,48
„	+ 1 HCl		+0,59
		ber.	+0,92
„	+ 1½ HCl		+,1,16
		ber.	+1,35
„	+ 3 HCl		+3,08
		ber.	+3,21
„	+ 6 HCl		+3,25
		ber.	+3,21

Die letzte Columne wurde unter der Voraussetzung einer totalen Verdrängung berechnet, indem man annahm, dass HCl + NaO bei 13° +13,99 Cal. entwickeln u. dass die Bildung der sauren Citrate den auf S. 10 gegebenen Ziffern entspricht. Diese Werthe zeigen, dass die Verdrängung in der That vollständig ist und zwar von drei Aequivalenten bis auf 1½ Aeq. Chlorwasserstoffsäure. Für ½ und 1 HCl sind die gefundenen Zahlen kleiner, ohne Zweifel, weil gewisse Nebenreactionen, z. B. die Bildung eines Doppelsalzes, eintreten; allein sie zeigen nichts destoweniger, dass hier ebenfalls eine Verdrängung, wenn auch nur eine theilweise, des dritten Aequivalentes Statt hat.

2. *Salpetersäure und lösliche Citrate.* — Diese Reaction führt zu den gleichen Schlüssen und giebt nahezu die gleichen Zahlenresultate:

$C_{12}H_5Na_3O$	+ ½ NO_6H bei 11°	+ 0,39 ber.	+0,53
„	+ 1 NO_6H	+ 0,73 „	+1,00
„	+ 1½ NO_6H	+ 1,51 „	+1,45
„	+ 3 NO_6H	+ 3,24 „	+3,33
„	+ 6 NO_6H	+ 3,37 „	+3,33

Also wird die Citronensäure vollständig oder nahezu vollständig aus ihren alkalischen Salzen durch eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verdrängt, ohne dass eine bemerkbare Theilung der Base zwischen beiden Säuren Statt findet. Die Verdrängung wird schon bei Zusatz des ersten Drittels, besonders aber des zweiten Drittels der nöthigen Säuremenge bemerkt.

3. *Unlösliche Citrate.* — Dieselben Resultate wurden auch mit den unlöslichen Citraten erhalten. Bildet man z. B. dreibasisches Bariumcitrat durch Vermischen von $C_{12}H_5Na_3O_{14}$ (1 Aeq. = 6 Lit.) + 3 BaCl (1 Aeq. = 2 Lit.) bei 24°, so werden +2,43 Cal. entwickelt. Darauf fügt man successive 3 HCl (1 Aeq. = 2 Lit.) hinzu.

Die beiden ersten Aequivalente genügen, um den Niederschlag wieder aufzulösen. Dies beweist, dass die Verdrängung der Base schon mit den ersten Aequivalenten beginnt. Die während der Addition von 3 HCl absorbirte Menge steigt bis —1,10, was für die Summe der beiden Reactionen +2,43 —1,10 = 1,33 ergiebt. Wenn man nun annimmt, dass das Endresultat die gänzliche Verdrängung der Citronensäure ist, während die Salzsäure ganz und gar mit dem Baryt und Natrium verbunden bleibt, und wenn man auf Grund dieser Annahme die Reactionen für eine Temperatur von 24° berechnet, so findet man die Wärmetönung = +1,5, welche Zahl mit der oben gefundenen ganz gut übereinstimmt.

4. *Essigsäure und Citrate.*

$C_{12}H_5Na_2O_{12}$ (1 Aeq. = 6 Lit.)	+ $^1/_2$ $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.)	bei 10°	+0,05
		ber.	+0,16
„	+ 1 $C_4H_4O_4$	„	+0,07
		ber.	+0,25
„	+ 1$^1/_2$ $C_4H_4O_4$	„	+0,01
		ber.	+0,38
„	+ 3 $C_4H_4O_4$	„	+0,11
		ber.	+1,23
„	+ 6 $C_4H_4O_4$	„	+0,25
		ber.	+1,23

Bei der Berechnung der vierten Columne ist man ebenfalls von der Annahme einer vollständigen Verdrängung ausgegangen.

Diese Zahlen zeigen, dass die Citronensäure nur in unmerklicher Menge durch Essigsäure verdrängt wird, wenn man nicht einen sehr grossen Ueberschuss anwendet. Umgekehrt aber wird die Essigsäure aus ihren gelösten alkalischen Salzen durch Citronensäure vollständig abgeschieden, denn

$C_{12}H_8O_{14}$ (1 Aeq. = 6 Lit.)	+ $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.)	absorb. bei 13°	—0,46
		ber.	—0,41
„	+ 3 $C_4H_3NaO_4$	„	—1,33
		ber.	—1,23
„	+ 9 $C_4H_3NaO_4$	„	—1,23
		ber.	—1,23

Ganz dasselbe Resultat wurde schon früher von Berthelot bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung der Weinsäure auf die gelösten alkalischen Citrate erhalten, welche ebenfalls durch jene ganz und gar zersetzt werden. Die Verdrängung entspricht den successive zugesetzten Aequivalenten. Ferner ist die Zersetzung bei den Citraten ebenso wie bei den Tartraten von einer Wärmeabsorption begleitet. (C. r. 81. 909.)

Kleine Mittheilungen.

Bean's pneumatisch-elektrischer Gaszündungsapparat. Im Centrum des Flächenraumes, der die zu bedienenden Brenner enthält, wird eine Entzündungsstation angelegt; ganz grosse Städte sind in mehrere Bezirke zu theilen, deren jeder in seiner Mitte eine Zündstation erhält. Durch ungefähr radial von der Station ausgehende Theilungslinien wird ein Bezirk in mehrere Stationen getheilt, welche einzeln in rascher Aufeinanderfolge mit dem elektrischen und pneumagischen Apparate der Station verbunden werden, so dass die Zahl der auf einmal zu bedienenden Brenner keine gar zu grosse ist. Die Brenner erhalten ihr Gas aus dem gewöhnlichen, dem allgemeinen Bedarfe dienenden Rohrnetze; ausserdem sind die Laternen jeder Section durch eine besondere Leitung von Bleiröhren verbunden, in denen noch eine elektrische Leitung von isolirtem

Kupferdraht läuft. Unterhalb jedes Brenners befindet sich in einem kleinen Gehäuse eine mit der Bleirohrleitung communicirende Kapsel, deren eine Seite durch eine dünne, biegsame Platte gebildet ist; eine in der Mitte dieser Platte befestigte Schubstange wirkt durch einen Hebel auf den Hahn des Brenners. Setzt man die Bleirohrleitung in Verbindung mit einem kesselartig construirten Luftbehälter, in dem man die Luft durch Wasser aus einer Wasserleitung oder aus einem hochliegenden mit Wasser gefüllten Reservoir rasch comprimiren kann, so werden die biegsamen Platten aller mit der Leitung verbundenen Kapseln nach aussen gedrückt und durch die Uebertragung dieser Bewegung alle zugehörigen Hähne geöffnet. Lässt man dann, während sich der Behälter mit Wasser ganz anfüllt, die Luft aus diesem durch einen Hahn entweichen, verschliesst hierauf sowohl diesen, als den Zuflusshahn des Wassers und lässt das Wasser aus dem Behälter durch einen circa 10 Cmtr. langes, verticales Rohr abfliessen, so entsteht in dem Behälter und somit auch in der Röhrenleitung ein partielles Vacuum und der Atmosphärendruck drückt alle die liegenden Platten nach dem Innern der Kapseln, wodurch die Hähne wieder geschlossen werden. Es ist leicht einzusehen, dass man auf diesem Wege eine genügend grosse Kraft hervorbringen kann, um die Bewegung aller Hähne mit Sicherheit zu bewirken.

Das Anzünden aller zu einer Section gehörenden Brenner erfolgt durch eine einzige Batterie von mässiger Stärke. In dem oben erwähnten Gehäuse, unterhalb jedes Brenners, befindet sich ausser der pneumatischen Kapsel ein kleiner elektromagnetischer Apparat, welcher so eingerichtet ist, dass er, sobald man den Strom der Stationsbatterie durch ihn hindurch sendet, diesen Strom wieder unterbricht und dadurch einen Unterbrechungsfunken erzeugt, welcher das Gas entzündet. Unmittelbar nach der Stromunterbrechung erfolgt aber durch den elektromagnetischen Apparat der Schluss einer neuen Stromleitung. Ehe der Strom der Stationsbatterie durch die Apparate gesendet wird, ist die Drahtzuleitung nur bis zum ersten Brenner geschlossen, während die Rückleitung für alle Brenner durch das Bleirohr gebildet ist. Sobald der Strom den ersten Brenner erreicht, entzündet er an diesem das Gas und schaltet zugleich mittels des elektromagnetischen Apparates die Leitung so um, dass der Strom jetzt den zweiten Brenner erreicht; augenblicklich wiederholt sich bei diesem das nämliche Spiel u. so geht äusserst schnell der Strom von Brenner zu Brenner weiter, so dass in wenigen Secunden alle Flammen der Section entzündet sind. Weil durch diese sinnreiche Einrichtung der Strom immer nur einen Brenner auf einmal zu bedienen hat, kann er von mässiger Stärke sein. Auch die Bewegung des an jedem Brenner befindlichen Umschalteapparates erfordert nur eine geringe Stromstärke; die zur Umschaltung erforderliche Kraft wird nämlich durch eine Feder geliefert und der Elektromagnet hat nur die Auslösung dieser Feder zu bewirken. Die durch Evacuiren der Bleirohrleitung bewirkte Rückwärtsbewegung der biegsamen Platten beim Auslöschen der Flammen erfolgt mit solcher Kraft, dass dadurch mit Leichtigkeit die Umschaltungsapparate wieder in die Anfangsstellung zurückgeführt und die Federn für die nächste Bewegung wieder gespannt werden. An der Station befindet sich noch ein sogenannter Indicator, ein Zählapparat, dessen gezahntes Rad ähnlich wie das eines alten Zeigertelegraphen bei jeder Stromunterbrechung um einen Zahn fortrückt; ein mit dem Rade verbundener, über einem getheilten Zifferblatte spielender Zeiger gestattet, das Fortschreiten des Stromes von Brenner zu Brenner an der Station zu verfolgen und so zu controliren, ob alle Umschaltungsapparate richtig functioniren. (D Ind.-Ztg 1875. 473.)

Technische Notizen.

Ueber Wasserglas-Anstriche; von H. Wagner. Ein Hauptgrund, warum die Wasserglasanstriche sich bis jetzt noch nicht diejenige Geltung verschafft, welche sie mit vollem Rechte verdienen, liegt wohl darin, dass diese Farben meist schon mit der entsprechenden Menge Wasserglas vermischt in den Handel gebracht werden, wonach dieselben (deren Wahl noch obendrein oft eine dem Zwecke nicht vollkommen entsprechende) schon vor der Zeit Gelegenheit finden, mit dem Wasserglase diejenigen chemischen Verbindungen einzugehen, welche erst nach dem Anstriche auf der Mauer Statt finden sollten. Solche Farben kommen daher oft auch in geronnenem Zustande an ihrem Bestimmungsorte an und der mit dem Anstriche betraute Techniker erzielt, selbst mit der grössten Sorgfalt, dann nur einen ungleichmässigen Anstrich, der nach dem Trocknen nicht jene vorzüglichen Eigenschaften besitzt, die man ihm von einem Wasserglasanstriche angerühmt hat, da die Farbe sich nun abblättert und oft auch vollständig abwaschen lässt. Kein Wunder daher, wenn nach solchen Erfahrungen die Leute von weiteren Versuchen abstehen. Will man wirklich gute Resultate erzielen, dann muss man auf folgende Art verfahren: Nachdem der Untergrund hergestellt (d. h. Verputz mit magerem Mörtel, der vollständig ausgetrocknet sein muss), werden die zu verwendenden Farben, bevor sie mit Wasserglas in Berührung kommen, mit so viel Regen- oder Flusswasser benetzt, dass sie von diesem vollständig durchdrungen sind, ohne dabei flüssig zu werden und alsdann recht sorgfältig durchgearbeitet. Je gleichmässiger und plastischer ein solcher Farbenteig, desto besser vermischt er sich alsdann mit dem Wasserglase und um so weniger ist ein Gerinnen der Farbe zu befürchten. Von diesem Farbeteig vermischt man aber immer nur so viel mit

der vorgeschriebenen Menge verdünnten Wasserglases, als im Laufe von 1—1½ Stunden verstrichen wird und soll hierbei, nachdem man den gewünschten Grad der Verdünnung erreicht, sowohl Farbeteig wie auch Wasserglas jedesmal gemessen werden, was die Gleichmässigkeit des Anstriches sehr befördert. — Ein zweiter höchst wichtiger Grund des Gelingens liegt in der richtigen Auswahl und Präparation der zu verwendenden Farben. Verschiedene Probeanstriche, welche nun schon seit fünf Jahren in der Farbenfabrik des Vf's. gemacht wurden, bewähren sich vollkommen und berechtigen zu der Erwartung, dass ein auf Mauerwerk, Tünche etc. richtig ausgeführter Wasserglas-Anstich unter gleichen Verhältnissen einem Oelanstriche nicht nachstehen wird. — Vf. (in Pfiffligheim bei Worms) ist zu weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand, sowie auch zu Mustersendungen seiner Wasserglasfarben bereit. (Hess. Gew.-Bl.; Pharm. C.-H. 16. 389.)

Ein neues Leucht- und Heizungsgas; nach Lowe. Dieses Verfahren bezweckt die Darstellung eines brauchbaren Leucht- und Heizungsgases aus Anthracit. Man bringt diesen in einen Cupolofen von 1,06 Mtr. Durchmesser und 0,9—1,2 Mtr. Höhe. Sobald derselbe in Gluth ist, schliesst man den Ofen und lässt durch einige oberhalb des Rostes angebrachte Röhren überhitzten Wasserdampf eintreten, welcher sich in der bekannten Weise mit der glühenden Kohle in Wasserstoff und Kohlenoxyd umsetzt und ein gutes Heizungsgas giebt. — Zur Gewinnung von Leuchtgas leitet man auf die brennenden Kohlen einen Strahl von rohem Petroleum; die entstehenden Gase werden durch eine Kammer geführt, welche in kleinen Zwischenräumen mit feuerfesten Thonziegeln ausgefüllt und geheizt ist. Das Hindurchleiten des Gases durch die Kammer hat den Zweck, eine recht innige Mischung bei hoher Temperatur zu bewirken. Die bisherigen Versuche mit diesem Gase waren befriedigend. Durch Lowe's Gaswerke ist Phoenixville (eine Stadt von 10000 Einwohnern) 18 Monate lang mit Gas versorgt worden. Die Actien-Gasgesellschaft hat sich sehr günstig über das Gas ausgesprochen und vorgeschlagen, es allgemein als Beleuchtungsmaterial einzuführen. Die Stadt Utica selbst hat während der letzten Monate ausschliesslich ihr Gas nach Lowe's Process bereitet. Die Kosten der Herstellung dieses Gases sind geringer als bei gewöhnlicher Leuchtgasfabrication. Die Ausbeute zeigt folgendes Beispiel: 1260 Lit. Petroleum und 1620 Kgrm. Anthracit gaben 1975 Ckmtr. Gas. (Eng. and Min. J. 1875. 97; Pol. J. 218. 279.)

Ueber Holzconservirung, von O. Krug. Vf. wendet zur Conservirung des Holzes für den Bergbau mit Kreosotnatron folgende einfache Vorrichtung. Ein Bassin von 3 Mmtr. starkem Eisenbleche, etwas über 2 Mtr. Höhe und 1,3 Mtr. Durchmesser wird etwas über die halbe Höhe in den Erdboden eingelassen; seitlich daneben und mit seinem oberen Rande unter dem Boden des ersten Bassin befindet sich ein kaum halb so grosses Bassin. Ein drittes Bassin, in seiner Grösse ungefähr die Mitte zwischen den beiden vorhergehenden haltend, steht mit seinem unteren Rande etwas höher als der obere Rand des ersten Bassins. Das erste Bassin ist mit einem Deckel versehen, dessen eine Hälfte fest aufgeschraubt, die andere Hälfte zwar zu öffnen, aber ebenfalls fest zu schliessen ist: über dem Boden trägt es einen Siebboden, und am Boden einen Ablasshahn, ferner reicht bis ziemlich an den Boden ein Rohr in dasselbe, durch welches directer Dampf zugeführt werden kann; unter dem oberen Rande geht ein Uebersteigrohr ab, welches in das zweite Bassin mündet. Auf dem zweiten Bassin befindet sich eine kleine Handdruckpumpe, um die Imprägnirungsflüssigkeit in das dritte Bassin pumpen zu können. Das dritte Bassin ist nur mit einem Ablasshahne versehen. Die Operation ist nun folgende.

Die zu imprägnirenden Hölzer werden in die Längen zerschnitten, in denen man sie zu Thürstöcken, Kappen, Pfählen etc. verwenden will, und senkrecht möglichst dicht in das erste Bassin eingesetzt, dessen Deckel dann verschlossen wird Ein luftdichter Verschluss ist hierbei nicht nothwendig. Inzwischen ist das dritte Bassin mit der Kreosotnatronlauge entweder direct oder aus dem zweiten Bassin mittels mit der Handpumpe gefüllt worden. Die Lauge wird dann in das erste Bassin abgelassen, so dass dasselbe etwa zu drei Viertheilen damit gefüllt ist, dann directer Dampf durch das oben erwähnte Rohr in die Lauge geleitet. Die Flüssigkeit kommt nach und nach in's Kochen, während sie sich durch das Condensationswasser des zuströmenden Dampfes vermehrt und durch das Uebersteigrohr abzufliessen beginnt. Man stellt dann den Dampf ab und kann die Hölzer noch einige Zeit in der kochend heissen Lauge stehen lassen. Nachdem man endlich die Lauge abgelassen und die Hölzer mit directem Dampfe abgespült hat, öffnet man den Deckel des Bassins und entfernt die imprägnirten Hölzer.

Obgleich das auf diese Weise behandelte Holz von dem Imprägnationsmittel nur bis zur Tiefe von 10 bis 20 Mmtr. durchdrungen ist, war dasselbe in Strecken, in denen nicht imprägnirte Hölzer schon nach 9 bis 12 Monaten verstockten und zusammenbrachen, noch nach fünf Jahren völlig unversehrt.

Ueber Tag und an Stellen, an denen die Feuergefährlichkeit des nur mit Kreosot imprägnirten Holzes nicht in Betracht kommt, genügt es, das Holz mit Kreosotöl zu übergiessen. Schon nach einigen Tagen ist dasselbe hinreichend tief eingedrungen, um das Holz vor den Einflüssen der Witterung zu schützen. (Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlenindustrie 1859; Pol. Journ. 218. 370.)

Untersuchung einer Elainprobe, von A. GAWALOVSKI. Aus einer böhm. Seifenfabrik erhielt Vf. durch zweite Hand ein Elaïn, welches nach brieflicher Aussage der Fabriksleitung während der Verarbeitung abnorme Erscheinungen bot, so dass es zur Untersuchung, resp. Begutachtung eingesendet wurde.

Die Probe zeigte bei der herrschenden Tagestemperatur + 12°C. eine dickliche, krümeligbreiige Consistenz und war von unangenehmem ranzigen Geruche, aus welchem Akroleïn hervorstach. Bis auf + 2°C. über Nacht abgekühlt, wurde das Elaïn, mit Beibehalt der krümelig-körnigen Conststenz, hart, liess sich aber mit dem Fingernagel wieder leicht zerreiben und zerfloss auf der Hand in einigen Augenblicken.

Der Schmelzpunkt (allemal nach POHL bestimmt) des Elaïns wurde bei 34°, der Erstarrungspunkt bei 19°C. liegend befunden. Diese hohen Zahlen liessen bereits auf eine höhere Procentzahl an starren Fettsäuren schliessen; daher wurde eine grössere Partie des Elaïns mit Kalilauge verseift und dann mit Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden. Letztere ergaben nach der Extractionsmethode 93,44 p. c.

Als Controlversuch wurde HAGER's Methode vorgenommen. Sie ergab 91.75, daher etwas zu wenig, was wohl darin seinen Grund haben dürfte, dass Vf. gelbes Bienenwachs anwendete, welches meist Wasser enthält, aber auch an die Salzsäure etwas von dem Farbstoffe abgiebt. Die Ausscheidung der Gesammtfettsäuren wurde nun nochmals mit einer grösseren Partie Elaïn (15 Grm.) vorgenommen und selbe mittels eines Scheidetrichters von dem Chlorkalium getrennt. Ihr Schmelzp. wurde bei 29°C., der Erstarrungspunkt bei 17°C. gefunden. Da nun reine Oelsäure bei 14°, Stearinsäure bei 69,2°, Margarinsäura bei 62°C schmelzen, so liegt die Begründung vor, dass — wie in jedem rohen Elaïn* die starren Fettsäuren vertreten sind. Um letztere von der Oelsäure zu trennen, wurde eine Partie der gewonnenen Fettsäuren mit Natronlauge, welche frei von Kali war, verseift und mit $^1/_{100}$ normaler Kochsalzlösung** aufgekocht, wodurch selbe als Natronseife vom Wasser geschieden wurde. Nachdem selbe von dem Kochsalzwasser getrennt war, wurde diese Seife mit der 10 fachen Gewichtsmenge Wasser erwärmt, bis alles zu einem schwach trüben Seifenleime gelöst war, und nun, nachdem das verdampfte Wasser ersetzt worden war, an einen kühlen Ort gestellt. Nach 10stündiger Ruhe hatte sich ein weisses festes Sediment von stearinsaurem Natron, ferner eine schwammig aufgeblähte Masse von margarinsaurem Natron gebildet, während das oleïnsaure Natron als opalisirende Lösung verblieb***. In ein Filter gegossen, blieben die zwei Seifen der festen Fettsäuren im Filter, während die Seife der Oelsäure durchlief†. Nachdem in kleinen Portionen, mit der halben Menge Wasser vom ursprünglich angewendeten Gewichte gerechnet, die Filterrückstände ausgewaschen waren, wurden die so getrennten Säuren auf dem Extractionswege bestimmt. Es ergaben 100 Thle. der Gesammtfettsäuren an Oelsäure 73 p. c. und starre Fettsäure 27 p. c. Die von CHEVREUL veröffentlichten Tabellen erwiesen sich hier als unzureichend, da selbe erst mit dem Schmelzp. 38°C. beginnen, während das vorliegende Fettsäuregemenge bei 29° schmolz.

Aus den gewonnenen Resultaten ergiebt sich demnach die Zusammensetzung des vorliegenden Elaïns, wie folgt:

Oelsäure	68,312 p. c.
Starre Fettsäuren	25,229
Lipyloxyd (Oelsüss)	6,557
	100,098 p. c.

Da nun nach CHEVREUL das Elaïn des Handels aus

Oelsäure	71,92 p. c.
Starren Fettsäuren	20,08
Lipyloxyd (Oelsüss)	9,80
	101,80 p. c.

besteht, so wäre eine Abnormität der Zusammensetzung, welche ihren Grund in dem hohen Procentgehalte an starren Fettsäuren findet, zu constatiren, es bleibt aber wohl zu beachten, dass Handelsartikel selten vollständige Uebereinstimmung in ihren Bestandtheilen bis auf 2—3 p. c. aufweisen. (Pharm. Centralh. 16. 393.)

---

* Dem theoretischen Begriffe nach ist dies wohl nicht gänzlich richtig, denn reines „Elaïn" soll nur aus Oelsäure u. Lipyloxyd, reines „Stearin" aus Stearins. u. Lipyloxyd, endlich „Margarin" aus diesem, mit Margarinsäure verbunden, bestehen.

** Hierbei bleibt wohl die Seife flüssig, scheidet sich aber vollständig an der Oberfläche der Salzlösung aus, so dass sie mit einer Pipette bequem abgehoben werden kann.

*** Das Filtrat wird nicht klar, doch darf dies nicht beirren, indem das ölsaure Natron immer eine opalescirende wässerige Lösung giebt; da aber nachgewaschen wird, so sammelt man alles im Filtrate, während das stearinsaure Natron, in 10 Thln. kalten Wassers nahezu gänzlich unlöslich, und das margarins. Natron, in 10 Thln. kalten Wassers nur aufquellend, vollständig im Filter bleibt.

† Die Stearin- u. Margarins. wurden in Summa bestimmt, da bei der vorliegenden technischen Frage deren Trennung zwecklos war.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

N= 2. **Chemisches** 12. Januar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Saach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermische Untersuchungen über die Phosphorsäure, von BERTHELOT und LOUGUININE. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Duclaux, Ueber die *Trennung von Flüssigkeitsgemengen* und über neue *Maximum-* und *Minimumthermometer*. Gemenge aus zwei homogenen Flüssigkeiten trennen sich unter gewissen Umständen, z. B. durch Temperaturerniedrigung, in zwei Schichten. Die Zusammensetzung derselben ist constant, welches auch die ursprünglichen Mischungsverhältnisse sein mögen, und nur ihr relatives Volumen ändert sich. Aehnlich verhalten sich auch Gemenge aus drei Mischungen, wenn, was meist der Fall ist, die eine der constituirenden Flüssigkeiten keinen Theil an der Trennung nimmt, sondern in den getrennten Schichten in demselben Verhältnisse vertheilt bleibt wie in dem ursprünglichen Gemenge. Aber die Gegenwart der dritten Flüssigkeit modificirt die molecularen Beziehungen der beiden anderen, indem sie z. B. die eine in der anderen löslich macht, so dass sie sich miteinander mischen und überhaupt die erwähnte Erscheinung zeigen können. Es folgt hieraus, dass es möglich ist, von einem Gemenge auszugehen, welches durch eine Temperaturerhöhung sich in zwei Schichten von gleichem Volumen theilt, und der Versuch zeigt, dass die zum Eintritte dieser Erscheinung nöthige Temperaturänderung ausserordentlich klein, oft nicht grösser als $^1/_{100}$ ist. Ein Gemenge von 15 C.-C. Amylalkohol z. B., 20 C.-C. gewöhnlichem Alkohol und 32,9 C.-C. Wasser besitzt bei 20° eine sehr unbeständige Molecularstructur, so dass die geringste Temperaturerniedrigung das Gemisch in zwei fast gleiche Theile theilt. Spuren von Kochsalz, Chlorcalcium, verschiedenen anderen Salzen, Chloroformdämpfen etc. bringen denselben Effect hervor. Wenn man hierzu einen Tropfen Wasser oder Amylalkohol giebt, so mischen sich diese nicht, weil das Gemenge an diesen beiden Flüssigkeiten gesättigt ist; gleichwohl können diese weder an der Oberfläche noch am Boden der Flüssigkeit ungelöst bleiben, weil ein Gleichgewicht zwischen zwei Schichten nur möglich ist, wenn dieselben eine bestimmte Zusammensetzung haben; daher veranlassen die Tropfen eine Dislocation des ursprünglichen Gemenges und eine Umwandlung desselben in zwei beständigere Gruppen von constanter Zusammensetzung. Auf dieses Verhalten hat Vf. ein sehr einfaches Minimumthermometer gegründet. Das oben angegebene Gemenge ist über 20° klar und homogen, trübt sich aber bei dieser Temperatur und theilt sich, wie erwähnt, in zwei gleiche Schichten. Andere Gemenge derselben Art mit mehr oder weniger Wasser geben die Erscheinung bei anderen Temperaturen. Man bereitet sie auf sehr einfache Weise, indem man bestimmte Quantitäten Amylalkohol u. gewöhnlichen Alkohol mischt, dieselben auf die betreffende Temperatur bringt und nun Wasser tropfenweise hinzufügt, bis die Flüssigkeit eine Trübung zeigt, welche bei der geringsten Temperaturerhöhung verschwinden muss. Dieses Gemenge wird in eine Glasröhre geschlossen und letztere zugeschmolzen; es trübt sich, sobald die Temperatur, bei der es bereitet wurde, erreicht ist; es theilt sich in zwei Schichten, welche sich nicht wieder mischen, wenn die Temperatur von Neuem steigt, wenigstens nicht, ohne dass man den Inhalt der Röhre lebhaft schüttelt. Man kann den Eintritt der Erscheinung noch sichtbarer machen, indem man der ursprünglichen Lösung einige Tropfen rother Tinte oder ammoniakalischer Carminlösung hinzufügt, wodurch die

ganze Flüssigkeit gleichmässig gefärbt wird, während bei der Trennung der Farbstoff sich vorwiegend in der unteren Schicht concentrirt und die obere fast vollkommen farblos lässt. Auf ähnliche Weise kann man ein Maximumthermometer construiren aus einem Gemenge von ungefähr 10 Thln. Aether und 6 Thln. käuflichem Methylalkohol, dem man das Wasser in der angegebenen Weise je nach der Temperaturgrenze in verschiedenen Mengen zusetzt. Diese Flüssigkeit ist bei niedriger Temperatur klar u. trübt sich im Gegensatze zur ersteren durch Erwärmung. Man färbt sie mit wenig blauer Tinte. — Diese Instrumente besitzen allerdings die Unbequemlichkeit, dass man für jede Temperatur ein besonderes Gemenge haben muss; aber sie sind leicht zu construiren und können in manchen Fällen gebraucht werden, wo die gewöhnlichen Maximum- und Minimumthermometer nicht anwendbar sind, z. B. zu Sondirungen im Meere, wo die zu beobachtenden Temperaturen in der Regel nicht sehr verschieden sind. Auch als Zimmerthermometer, ferner in Gewächshäusern, in den Menagerien, kurz überall da, wo es weniger darauf ankommt, die Temperatur genau zu kennen als vielmehr ein Sinken derselben unter einen bestimmten Grad zu verhüten, dürften sie mit Vortheil anzuwenden sein. (C. r. **81**. 815.)

2. Allgemeine Chemie.

Markownikoff, Ueber die *Gesetze der directen Addition*. (Forts.) Vf. giebt noch folgende, auf den ersten Theil des Gesetzes bezügliche Beispiele:

$CH_3CHJ + HJ = CH_3CHJ_2$;	$CH_3CJCH_2 + HJ = CH_3CJ_2CH_3$		
Acetylenjodhydrat	Acetylendijodhydrat	Allylenjodhydrat	Allylendijodhydrat.

Nach Linnemann giebt Monochlorpropylen durch Einwirkung von unterchloriger Säure Monochloraceton, welche Reaction offenbar in den folgenden beiden Phasen verläuft:

$$CH_3CClCH_2 + ClOH = CH_3CClCHCH_2Cl;$$
$$CH_3CClOHCH_2Cl - H_2O = CH_3COCH_2Cl.$$

Die Regelmässigkeit ist allerdings nicht selten maskirt. Denn unter den Producten der Reaction finden sich gewöhnlich die beiden Isomeren zu gleicher Zeit; aber das eine entsteht je nach den Versuchsbedingungen immer in überwiegender Menge. Vf. zweifelt nicht, dass man, wenn man im Stande sein wird, den Einfluss dieser Bedingungen nach Belieben zu ändern, auch die Mittel haben wird, die Reaction in bestimmtem Sinne zu leiten. Man begreift leicht, dass die Wärmemenge, welche man dem Körper mitzutheilen hat, um die Wechselwirkung ihrer chemischen Energie zu veranlassen, je nach der Natur der Körper variirt. Dies bezeichnet Vf. durch den Ausdruck der relativ hohen oder niedrigen Temperatur. Für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} . . . . erinnert sich Vf. keiner analogen Beobachtungen, und man könnte glauben, dass die Addition hier immer in demselben Sinne und zwar nach dem Gesetze I (s. S. 2) verläuft; allein es ist auch möglich, dass spätere Untersuchungen hier ähnliche Einflüsse zu unserer Kenntniss bringen wie bei dem Systeme C_nH_mX.

Was die Formel CH_2HOHCH_2Cl des Propylenchlorhydrins betrifft, so gründet sich ihre Wahrscheinlichkeit auf die Mehrzahl der best untersuchten Fälle seiner Bildung. Sie stützt sich nicht allein auf die Resultate der Oxydation, sondern auch der Reduction dieser Substanz. Unter dem Einflusse von Natriumamalgam geht das Propylenchlorhydrin in Pseudopropylalkohol, $CH_3CHOHCH_3$ (Buttlerow), über. Die physikalischen Eigenschaften sind identisch, welches auch sein Ursprung sein mag. Vf. hat auch die Identität des Glycerindichlorhydrins, eines Derivates des Epichlorhydrins, mit dem, welches man direct aus Glycerin erhält, nachgewiesen. Henry giebt für die Umwandlung des Epichlorhydrins in Dichlorhydrin folgende Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + HCl = \begin{matrix} CH_2Cl \\ CHCH \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Das Radical bleibt bei dieser Reaction in directer Verbindung mit CH und nicht mit CH_2, weil es unter diesen Bedingungen die grösste Affinität zu dem wenigst hydrogenisirten Kohlenstoffe besitzt. Dasselbe geschieht auch bei der Umwandlung des Propylenoxydes in Chlorhydrin:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ CHOH \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Die Identität dieser Chlorhydrine, sowie einige andere Beobachtungen scheinen darzuthun, dass die Substitution eines Theiles der Hydroxyle durch ein negatives Element in einem Systeme $C_nH_m(OH)_4$ am schwierigsten für diejenigen Hydroxyle erfolgt, welche an den wenigst hydrogenisirten Kohlenstoff gebunden sind. Man erkennt, dass weder die theoretischen Ableitungen noch die Thatsachen mit den von Henry ausgesprochenen Ansichten und seiner Annahme, dass das vom Propylglykol derivirende Chlorhydrin ein isomerer Körper oder $C_3H_6 + ClOH$ sei, im Einklange stehen. Aber das Vorhandensein einer überwiegenden Verwandtschaft von OH zu dem mindest hydrogenisirten Kohlenstoffe stimmt ebenso wenig mit den Resultaten von

Hanay's Untersuchungen über die Producte der Addition von ClOH zu verschiedenen Allylverbindungen. Deshalb glaubt Vf. auch jetzt noch seinen früher ausgesprochenen Satz aufrecht halten zu müssen: „Wenn wir die Regelmässigkeit, welcher die Zertheilung der einzelnen Gruppen der Elemente unterliegt, bei der sogen. directen Verbindung der unterchlorigen Säure mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen suchen wollten, so müssten wir zu der Ueberzeugung kommen, dass die jetzt bekannten Thatsachen keine bestimmte Antwort darauf geben können". (C. r. **81**. 728.)

4. Organische Chemie.

Goppelsröder, Ueber die *Elektrolyse der Körper aus der aromatischen Reihe.* Die vor Kurzem von Coquillion (C.-Bl 1875. 422) gebrachte Notiz veranlasst den Vf. zu folgender Mittheilung. Er hat die Bildung von Anilinschwarz durch directe Oxydation von Anilin mittels elektrolytischen Sauerstoffes beobachtet Dasselbe besitzt einen metallischen Glanz wie die Anilinfarben im Allgemeinen und giebt auf Papier eine vollkommen schwarze Farbe. Diese Versuche wurden auch auf andere verschiedenartige Körper der aromatischen Reihe ausgedehnt. Hierbei wurde der Einfluss der Temperatur, der Concentration der Flüssigkeit und des Druckes, unter welchen die Elektrolyse ausgeführt wurde, studirt. Vf. weist ferner darauf hin, dass es wichtig sei, eingehende Versuche über die gleichzeitige Anwendung der Elektrolyse und der Dialyse, sowie über die galvanische Zersetzung unter hohem Drucke in geschlossenen Apparaten anzustellen. Er zeigt, dass man durch Elektrolyse nicht immer dieselben Resultate erhält wie durch Zersetzung mittels chemischer Agentien; ferner dass man den elektrischen Strom auch auf gemischte Flüssigkeiten anwenden könne, um die darin enthaltenen Radicale aufeinander zur Einwirkung zu bringen. Er schreibt derartigen Versuchen eine grosse Wichtigkeit zu und zwar nicht allein für die theoretische Chemie, sondern auch für die Analyse und die Industrie zur Fabrication von chemischen Producten und besonders von Farbstoffen. Er ist überzeugt, dass man die Elektrolyse in späterer Zeit mit Vortheil in der Färberei und dem Zeugdrucke anwenden wird. (C. r. **81**. 944.)

R. Rostoski, Ueber *Zimmthydroxamsäure* und *Dizimmthydroxamsäure.* Von aromatischen Hydroxamsäuren hat W. Lossen diejenigen, welche Benzoyl und Anisyl enthalten, genauer untersucht (Ann. **161**. 347 und **175**. 271 ff. und 320 ff.), von der Paratoluylhydroxamsäure mindestens festgestellt, dass dieselbe sich jenen analog verhält (Ann. **175**. 319 u. 322). In den betreffenden Carbonsäuren nimmt die jetzt herrschende theoretische Anschauung die Carboxylgruppe in directer Verbindung mit dem Benzolkerne an, wie sich dieses in den Formeln $C_6H_5.CO_2H$, $CH_2O.C_6H_4.CO_2H$, und $CH_2.C_6H_4.CO_2H$ ausdrückt. Es schien von Interesse, die Hydroxamsäuren einer etwas anders gebauten Carbonsäure darzustellen, und zu untersuchen, in wie weit sich dieselben den oben genannten analog verhalten würden. In der Zimmtsäure $C_6H_5.C_2H_2.CO_2H$ steht die Carboxylgruppe nicht in directer Verbindung mit dem Benzolkern, sondern am Ende einer mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette. Vf. hat es unternommen, die Hydroxamsäuren der Zimmtsäure darzustellen und theilt seine an denselben gemachten Beobachtungen im Nachstehenden mit.

1. *Darstellung der Zimmthydroxamsäure und Dicimmthydroxamsäure.* — Bei der Einwirkung des Zimmtsäurechlorides auf Hydroxylamin entsteht ein Gemenge von Zimmthydroxamsäure, Dizimmthydroxamsäure und zurückgebildeter Zimmtsäure. Wird dieses Gemisch mit Aether geschüttelt, so lösen sich Zimmtsäure und Zimmthydroxamsäure auf, während Dizimmthydroxamsäure ungelöst bleibt. Die Zimmthydroxamsäure unterscheidet sich demnach von der Benz-, Anis- und Paratoluylhydroxamsäure durch eine weit grössere Löslichkeit in Aether. Aus dem nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden dunkelgefärbten Rückstande wurde durch Behandlung mit heissem Wasser leicht alle Zimmthydroxamsäure nebst einem Theile der Zimmtsäure ausgezogen, während der grössere Theil der Zimmtsäure, verunreinigt durch harzige Massen, zurückbleibt. Die mit der Zimmthydroxamsäure in Lösung gegangene Zimmtsäure wird von ersterer getrennt, indem man die Bariumsalze darstellt und das leichter lösliche zimmtsaure von dem schwerer löslichen zimmthydroxamsauren Barium trennt. Letzteres wird in Wasser vertheilt, mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat vom Bariumsulphat bei 50° eingeengt, bis beim Erkalten die Zimmthydroxamsäure auskrystallisirt. — Die Dizimmthydroxamsäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die Ausbeute war stets sehr unvortheilhaft. Bei einem Versuche wurden aus 215 Grm. Cinnamylchlorid 12,5 Grm. Dizimmthydroxamsäure und 9 Grm. zimmthydroxamsaures Barium erhalten. Bei Weitem das meiste Chlorid wird in Zimmtsäure zurückverwandelt.

Zimmthydroxamsäure, $N(C_9H_7O)H_2.O$. — Bildet Krystalle, welchen, wie anderen Monohydroxamsäuren, eine röthliche Färbung hartnäckig anhaftet; löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, auch ziemlich leicht in Aether, nicht in Benzin; Schmelzpunkt 110°. Färbt sich wie andere Monohydroxamsäuren mit Eisenchlorid

intensiv violet. — Es werden die sauren Kalium- u. Natriumsalze, das Barium- u. Bleisalz beschrieben.

2. *Destillation des zimmthydroxamsauren Bariums.* — Lossen hat durch Destillation des benzhydroxamsauren Bariums die Benzhydroxamsäure in Kohlensäure und Anilin, die Anishydroxamsäure durch die entsprechende Behandlung in Kohlensäure und Anisidin gespalten:

$$N(CO.C_6H_5)H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_5;$$
$$N(CO.C_6H_4.OCH_3)H_2O = CO_2 + NH_2C_6H_4.OCH_3.$$

Bei Destillation des zimmthydroxamsauren Bariums hofft Vf. nach der Gleichung:

$$N(CO.C_9H_7)H_2O = CO_2 + NH_2C_9H_7$$

eine Base $NH_2.C_9H_7 = C_6H_5.C_3H_2.NH_2$ zu erhalten. Die Zersetzung verläuft jedoch nicht glatt. Beim Erhitzen zersetzt sich das zimmthydroxamsaure Salz unter ähnlichen Erscheinungen, wie die Salze anderer Monohydroxamsäuren. Es entweicht auch Kohlensäure, aber gleichzeitig macht sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Wird destillirt, so erhält man nur wenig harzartiges Destillat, welches in Säuren grösstentheils unlöslich ist. Zum Nachweis der Ammoniakbildung wurden die am leichtesten flüchtigen Destillationsproducte in Salzsäure aufgefangen; nach dem Verdunsten der salzsauren Lösung blieb ein Rückstand, welcher nach dem Waschen mit etwas Alkohol die Eigenschaften des Salmiaks zeigte. Mit Platinchlorid schied sich aus seiner Lösung ein Salz aus, von welchem 0,186 Grm. beim Glühen 0,082 Grm. Platin hinterliessen, also 44,08 p. c., während der Platinsalmiak 44,17 p. c. verlangt.

Eine zweite Portion des Bariumsalzes wurde nur bis zu seiner Zersetzung erhitzt, das Product dieser Zersetzung jedoch nicht destillirt, sondern mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure blieb eine braungelbe durchsichtige harzige Masse, fast ganz unlöslich in Wasser u. verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol und aus diesen Lösungen sich wieder als Harz abscheidend. Obwohl diese Substanz kein einheitliches chemisches Individuum war, ausserdem sehr wenig einladende Eigenschaften besass, so entschloss sich Vf. doch zu einer Analyse; diese, eine Art von Bauschanalyse, konnte immerhin gewisse Beziehungen zwischen der der Zersetzung unterworfenen Zimmthydroxamsäure und dem entstandenen Zersetzungsproducte erkennen lassen. Man erhielt 86,71 C, 7,43 H, 3,7 N und 2,16 O oder Verlust. Hieraus folgt, dass das Product weit entfernt von der Zusammensetzung einer Base $NH_2C_9H_7$ ist; der Stickstoffgehalt ist viel zu gering, was im Einklange steht mit der vorher erwähnten Ammoniakbildung. Sieht man ab von dem geringen Sauerstoffgehalte (oder Verluste) u. nimmt an, die gefundenen 3,70 p. c. Stickstoff seien in der Form einer Base $NH_2C_9H_7$ in dem Gemisch enthalten, so würden mit ihnen 25,37 Thle. Kohlenstoff und 2,38 Thle. Wasserstoff verbunden sein. Nach deren Abzug blieben noch 61,34 p. c. Kohlenstoff und 5,05 p. c. Wasserstoff, Quantitäten, welche im Verhältniss stehen von 1 Atom Kohlenstoff auf 1 Atom Wasserstoff oder von 8 Atom C auf 8 Atom H. Demnach erscheint es wahrscheinlich, dass die analysirte harzige Substanz ein Gemenge einer Base NC_nN_7 mit einem Polystyrol war. Ein kleiner Rest, der geblieben war, gab beim Maceriren mit Salzsäure an diese geringe Mengen einer durch Sodalösung fällbaren Substanz ab, deren salzsaure Lösung mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag gab. Dies steht im Einklange mit der Annahme, dass die harzige Masse eine Base enthält; zur näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Dizimmthydroxamsäure, $N(C_9H_7O)_2HO$. — Krystallisirt in farblosen Prismen oder Blättchen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem, leicht in heissem Alkohol; Schmelzpunkt 152°. — Das Kalium-, Natrium-, Blei- und Silbersalz werden beschrieben.

3. *Umsetzungen der Dizimmthydroxamsäure.* — Dibenzhydroxamsaures Kalium zerfällt beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung glatt in Diphenylharnstoff, Kohlensäure u. benzoësaures Salz (Rotermund). Dibenzhydroxamsäure liefert bei der Destillation glatt Benzanilid und Kohlensäure, Phenylcyanat und Benzoësäure (Pieschel). Versuche, die Dizimmthydroxamsäure ebenso zu spalten, sind dem Vf. nicht gelungen. Spaltungsproducte, die Interesse bieten könnten, konnte er nicht isoliren, wenigstens nicht in einer zur Charakterisirung derselben nöthigen Quantität und Reinheit. Er theilt indessen im Folgenden einige Beobachtungen als Fingerzeige für eine weitere Bearbeitung des Gegenstandes mit. Beim Erhitzen von dizimmthydroxamsaurem Kalium mit Wasser entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch; nimmt man das Erhitzen in einer Retorte vor, so geht in die Vorlage milchig getrübtes Wasser über. In der nicht überdestillirten Flüssigkeit bleiben gelbe harzartige Massen; beim Erkalten scheiden sich wenige, farblose, nadelförmige Krystalle aus, in Lösung bleibt zimmtsaures Salz. Ob die erwähnten Krystalle etwa ein dem Diphenylharnstoffe entsprechender Körper waren, konnte man bei der geringen Menge derselben nicht entscheiden. Etwas, was dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Producte oder

der harzartigen Ausscheidung entspräche, wird bei der Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Salzes nicht gebildet.

Die Destillation der Dizimmthydroxamsäure führt zur Verkohlung eines grossen Theiles derselben, während Zimmtsäure und harzartige Materien überdestilliren. Bei einem zweiten Versuche wurde daher die Säure in einer kleinen Retorte nur bis zu ihrer Zersetzung erhitzt, jedoch nicht destillirt; die Zersetzung erfolgt unter lebhaftem Aufwallen und Entwickelung von Kohlensäure. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine gelbliche harzartige Masse, in welcher geringe Mengen eines weissen krystallinischen Pulvers ausgeschieden sind; letzteres bleibt beim Behandeln der Masse mit Aether ungelöst. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in welchem es sich nur schwer löst, wurden weisse Nadeln erhalten; der Körper schmilzt bei 290° noch nicht. Bei der Verbrennung zeigt sich, dass derselbe erst in sehr hoher Temperatur sublimirt oder unter Bildung eines Sublimates verändert wird. Die Analyse ergab Zahlen, welche einigermaassen mit der Formel $N_2C_{17}H_{11}O_4$ übereinstimmten. Man sieht leicht ein, dass diese Formel auch nicht annähernd auf die Zusammensetzung eines derjenigen Körper passt, deren Bildung man, nach den Beobachtungen an anderen Dihydroxamsäuren, bei einer Destillation der Dizimmthydroxamsäure erwarten konnte. Zu einer Wiederholung der Analyse fehlte es an Material. Die von dem eben beschriebenen Körper abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine braune harzartige Masse, welche bei Behandlung mit wässeriger Sodalösung wesentlich nur Zimmtsäure abgiebt. Nach deren Entfernung bleibt wiederum eine harzartige Masse, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, u. beim Verdunsten aller dieser Lösungsmittel wieder in derselben Weise zurückbleibend. Arbeitet man diese Masse mit Salzsäure durch, so giebt sie an diese eine Base ab, welche durch Sodalösung aus der salzsauren Lösung in fast farblosen Flocken, die allmälig dichter werden, wieder ausgefällt wird. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Base in Nadeln oder flachen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen erhalten; Schmelzpunkt 136°. Die erhaltene Menge betrug etwa 0,1 Grm. Aus der Auflösung der umkrystallisirten Base in Salzsäure fällt Platinchlorid ein Platinsalz als gelblichen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag. Dieses Salz wurde im Platinschiffchen verbrannt. Die erhaltenen Werthe deuten auf einen Gehalt von 16—17 Atom Kohlenstoff auf 1 Atom Stickstoff. Man könnte an ein Amidodistyrol $C_{16}H_{15}NH_2$ denken; dessen Platinsalz $N_2C_{32}H_{36}PtCl_6$ wäre; oder an ein secundäres Monamin $N(C_8H_7)_2H$, entstanden nach der Gleichung:

$$2NH_2.C_8H_7 = NH(C_8H_7)_2 + NH_3,$$

dessen Platinsalz $N_2C_{32}H_{32}PtCl_6$ wäre; oder endlich an eine durch Austritt von Wasser aus dem Alkalamid $N\overset{C_8H_7O}{\underset{H}{C_8N_7}}$ entstandene Base $NC_{17}H_{13}$, deren Platinsalz $N_2C_{34}H_{28}PtCl_6$ sein würde.

Kurz zusammengefasst sind die Ergebnisse vorstehender Untersuchung folgende: 1. Die Zimmtsäure bildet Hydroxylaminderivate, die im Wesentlichen den Charakter der bekannten Hydroxamsäuren haben. 2. Die Umsetzungen der Zimmthydroxamsäuren verlaufen in weniger einfacher Weise, vielleicht auch in anderer Richtung als die anderer Hydroxamsäuren. — Weiteren Untersuchungen bleibt zu entscheiden, ob das abweichende Verhalten der Zimmthydroxamsäuren nur durch den Umstand bedingt ist, dass die Carboxylgruppe in der Zimmtsäure am Ende einer längeren Seitenkette steht, oder aber durch den der Zimmtsäure eigenen ungesättigten Zustand. (Ann. Chem. **178**. 213.)

Ch. Tanret, Ueber ein neues festes *Alkaloid aus dem Mutterkorne*. Ein solches hat Vf. abgeschieden und mit dem Namen *Ergotinin* belegt. Er beschreibt die Darstellungsweise desselben und führt folgende Reactionen an: Das Ergotinin ist alkalisch, verbindet sich mit Säuren und fällt die bekannten Reagentien der Alkaloide; es löst sich in Alkohol, Chloroform und Aether; an der Luft verändert es sich leicht. Mit mässig concentrirter Schwefelsäure färbt es sich zuerst gelbroth und sodann intensiv blau; an der Luft verschwindet die Färbung nach Kurzem. (C. r.; Ber. Chem. Ges. **8**. 1593.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. L. Smith, Ueber die mineralogische und chemische Natur des *Tröilits*. (C. r. **81**. 976.)

G. vom Rath, *Mineralogische Notizen:* Phakolith von Richmond; Untersuchung einer doleritischen Lava von Bellingen im Westerwalde; Brookit aus den Goldseifen von Otlianask; über eine neue Ausbildung des Anatas; krystallographische Bestimmung des gelben Augits vom Vesuv. (Berl. Monatsber. 1875. 523.)

C. Friedel. Ueber gewisse *Veränderungen des Achates und des Feuersteines*. An Achaten aus Uruguay hat Vf. eine eigenthümliche und seltene Veränderung beobachtet. Neben unveränderten Stücken, die wie gewöhnlich durchscheinend waren, fanden sich andere opake weissliche Exemplare, in denen die Adern noch sichtbar waren und welche eine merkliche Verschiedenheit in Härte und Glanz zeigten; endlich kamen auch noch Stücke

vor, welche sich zum grössten Theile in eine erdige, vollkommen weisse, leicht mit dem Messer abzubröckelnde und zu Staub zerreibliche Masse verwandelt hatten. Die erste Annahme, welche sich dem Vf. zur Erklärung dieser Erscheinung aufdrängte, ging dahin, dass die Veränderung wohl das Resultat einer Desaggregation in Folge von Wasseraufnahme sei. Aber eine Untersuchung des weissen Pulvers hat diese Annahme nicht bestätigt; denn dasselbe besteht aus einer wasserärmeren Kieselsäure als die nicht veränderte Substanz desselben Vorkommens: Es wurde gefunden 0,29 p. c. in dem veränderten u. 0,79 p. c. in dem nicht veränderten Theile. Da der Achat bekanntlich keine homogene Substanz, sondern aus einem Gemenge von Kieselsäureanhydrid u. verschiedenen Hydraten desselben ist, welche bald in Zonen getrennt, bald ganz innig miteinander gemischt sind, so liegt die Annahme nahe, die vorliegende Umwandlung auf eine theilweise Auflösung zurückzuführen, welcher namentlich die wasserhaltigeren durch alkalische Flüssigkeiten leichter angreifbaren Theile preisgegeben sind. Die Permeabilität der Achate ist bekannt und wird bekanntlich in der Technik zum Färben derselben benutzt; ein Lösungsmittel vermag also bis ins Innere des Minerals einzudringen. Wenn diese Erklärung die richtige ist, so muss man auch bei anderen Varietäten der Species Quarz ähnliche Veränderungen finden. Dies ist in der That der Fall. An verschiedenen Orten findet man Feuersteine, die eine Ortsveränderung erfahren haben und vielfach gerollt sind. Dieselben sind immer mit einer weissen opaken, mehr oder weniger dicken und mehr oder weniger zusammenhängenden Rinde bedeckt: mitunter ist sogar die Masse des Feuersteines selbst in eine erdige Substanz verwandelt. Solche Rollkiesel finden sich bei Boulogne, bei Moronval, bei Etampes, bei Fontainebleau, bei Rilly-la-Montagne (Marne). Als Vf. den Wassergehalt der erdigen Rinde und den des unveränderten Kiesels bestimmte, ergab sich letzterer etwas höher als der erstere; aber die Differenz ist weit geringer, als man hätte erwarten können. Wenn man die veränderte Rinde und den nicht veränderten inneren Theil jeden für sich mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt, um die Kieselsäure vollständig zu verflüchtigen, so bleibt ein Rückstand übrig, welcher hauptsächlich aus Eisenoxyd und, wie schon Berzelius gezeigt hat, aus einer geringen Menge Kali besteht. Dieser Rückstand ist beträchtlicher bei der äusseren Rinde als bei dem unveränderten Theile; er besteht aus wasserhaltigen Oxyden, und da er sich vermehrt, während die Kieselsäure sich löst, muss er den Wassergehalt der Rinde vermehren u. dadurch den Effect der Auflösung des Kieselsäurehydrates compensiren. Ueberdies können noch die Wässer, welche auf den Kiesel lösend einwirken, von aussen her Oxyde hinzuführen, welche den veränderten Theil des Steines vermehren und, da diese jedenfalls Hydrate sind, auch den Wassergehalt steigern. Hiernach kann eine blosse Wasserbestimmung zur Erklärung der Erscheinung nicht genügen, und man musste nach einem anderen Mittel suchen. Ein solches bot sich durch folgende Erwägung dar: Die veränderten Feuersteine haben jedenfalls einen Substanzverlust erlitten. Vf. hat nun bei mehreren Proben von Rollkieseln eine Bestimmung der sogenannten scheinbaren Dichte vorgenommen, d. h., er hat das Verhältniss ihres Gewichtes zu dem Volumen Wasser festgestellt, welches sie vor der Veränderung verdrängt haben müssen. Zu diesem Zwecke wurde ein cylindrisches Gefäss mit Quecksilber bis zu einer bestimmten Marke angefüllt und ein Kiesel mit Hülfe eines spiralig gerollten Platindrahtes darin untergetaucht. Hierauf liess man durch einen Hahn soviel Quecksilber ausfliessen, dass das Niveau wieder mit der Marke zusammenfiel. Das ausgeflossene Quecksilber wurde gewogen und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividirt, wodurch man das Gewicht des Wassers erhielt, welches das Mineral in seinem ursprünglichen Zustande verdrängt haben muss. Es ergab sich für den unveränderten Achat von Uruguay die scheinbare Dichte = 1,84 d. h., ein Volumen, welches ursprünglich 2,5 wog, hatte 0,66 oder 26,4 p. c. verloren. Verschiedene Proben mit Feuersteinen von Rilly gaben folgende Zahlen: Dichte des unveränderten Theiles 2,5, scheinbare Dichte der veränderten Theile 1,96, 1,92, 1,61, 1,60, 1,60, 1,35, 1,09, Zahlen, welche einen Substanzverlust von 21,6—54,4 p. c. entsprechen. Die äussere Rinde eines Rollkiesels von Etampes besass die scheinbare Dichte 1,75, was einem Substanzverluste von 30 p. c. entspricht. Es blieb jetzt nur noch übrig, durch den Versuch darzuthun, dass der veränderte Theil, da er der Rückstand einer Auflösung war, weniger angreifbar durch alkalische Flüssigkeiten ist als die veränderte Substanz. Ein nicht veränderter Feuerstein von Rilly wurde deshalb in feines Pulver verwandelt und ebenso der veränderte Theil eines Feuersteines von gleichem Ursprung. Von beiden wurden gleiche Gewichte mit einer Lösung von kohlens. Kali bald bei gewöhnlicher Temperatur bald bei gelinder Wärme längere Zeit in Berührung gelassen. Obwohl der veränderte erdige Theil ein viel feineres Pulver bildete als der nicht veränderte Kiesel, so löste sich von ersterem doch nur etwa halb so viel als von letzterem (während 13 Tagen aus 3 Grm. jeder Substanz 0,014 resp. 0,030 Grm.). Ueberdies hat Vf. durch den Versuch dargethan, dass, wenn man ein Stück Feuerstein in einer alkalischen Lauge längere Zeit digerirt und das Wasser von Zeit zu Zeit erneuert, die Oberfläche des Steines sich mit einer Rinde überzieht, welche ganz derjenigen der oben genannten Mineralvorkommen gleicht. Vf. ist daher der Ansicht, dass man die Veränderung der Achate und der Feuersteine auf

eine partielle Lösung zurückzuführen hat, welche namentlich die wasserhaltigen Theile des Minerals betreffen. (C. r. 81. 979.)

8. Technische Chemie.

H. C. Benrath, Die Zusammensetzung des *Pressglases.* (Pol. Journ. 218. 275.)

A. Eilers, Neue *Condensationsvorrichtungen für Bleihütten.* (Pol. J. 218. 223.)

Mathissen u. Hegeler, Amerikanische *Zinkofen mit Gasfeuerung.* (Pol. J. 218. 222.)

A. Frank, *Vorkommen und Verarbeitung der Kalisalze* in Kalusz. (Aus dem amtlichen Ber. über die Wien. Ausst. 1873; Pol. J. 218. 243.)

H. Schwarz, Vorkommen von *Baryt im Gichtstaube.* In Oberschlesien dient jetzt als ein werthvolles Material zur Zinkgewinnung der Gichtstaub der Hohöfen und Staubkammern. Als derselbe mit conc. Salzsäure angerührt und spectralanalytisch geprüft wurde, zeigten sich zahlreiche Linien, welche als dem Baryt angehörig erkannt wurden. Merkwürdig war es, dass sie bei Zusatz von Wasser zur Flüssigkeit verschwanden. Es gelang durch die Analyse, Baryt und gleichzeitig Schwefelsäure in dem Gichtstaube nachzuweisen. (Pol. J. 218. 219.)

J. L. Bell, Die Anwendung von *gebranntem Kalke als Zuschlag beim Hohofenbetriebe.* Berücksichtigt man die grosse Anzahl von Calorien, resp. die entsprechende Menge Coaks, die nothwendig ist, um die Kohlensäure des rohen Kalksteines im Hohofen auszutreiben; berücksichtigt man ferner, dass ein Theil von dieser ausgetriebenen Kohlensäure durch glühenden Kohlenstoff, resp. Eisen zu Kohlenoxyd reducirt wird, wodurch ebenfalls eine bedeutende Wärmemenge gebunden wird, so liegt der Gedanke nicht ferne, zum Zwecke von Brennmaterialersparniss eine vorherige Röstung des aufzugichtenden rohen Kalksteines vorzunehmen. Der Verlust an Brennstoff, der durch Anwendung von rohem Kalksteine im Hohofen entsteht, ist sehr bedeutend, und betrug nach angestellten Rechnungen 22888 Cal. pro Tonne Roheisen, was einem Brennstoffaufwande von 22 p. c. der aufgegebenen Coaks entsprach. Praktische Versuche haben allerdings in einzelnen Fällen ergeben, dass in kleineren Hohöfen bei Anwendung von gebranntem Kalke sowohl eine etwas grössere Production als auch eine bessere Roheisenqualität, zuweilen auch eine sehr geringe Brennstoffersparniss erzielt wurde, während dies bei grösseren neueren Hohöfen, welche den älteren kleineren Oefen in ökonomischer Hinsicht sonst bei Weitem überlegen sind, nicht der Fall ist. Nach dem Vf. lässt sich dieser scheinbare Widerspruch zwischen Theorie und Praxis auch leicht erklären. Die Reduction durch Kohlenoxyd sehr vieler (leicht reducirbarer) Erze beginnt schon bei 200° und auch etwas früher. Die Producte dieser Reduction sind Kohlensäure, Eisen und etwas Kohlenstoff. Desgleichen kann bei einer bestimmten Temperatur Kohlensäure durch Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reducirt werden. Bei 410° fängt jedoch die gebildete Kohlensäure an, das bei niedriger Temperatur gebildete Eisen zu oxydiren, und diese Oxydation tritt in einem um so höheren Grade auf, je höher die Temperatur ist, so dass bei einer starken Rothglühhitze ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd in gleichen Volumen dem Eisenoxyde nur ein Drittel seines Sauerstoffgehaltes entzieht, während Eisen bei dieser Temperatur von einem solchen Gemische zwei Drittel von dem Sauerstoffe aufnimmt, den es als Eisenoxyd besitzt. Bei Anwendung von gebranntem Kalke wird dem Hohofen factisch Wärme zugesetzt, indem ein Calciniren des rohen Kalksteines im Hohofen umgangen wird, und die Gegenwart dieser Wärme giebt sich durch eine Temperaturerhöhung der entweichenden Gase kund. Eben diese Temperaturerhöhung bewirkt aber eine stärkere Bildung von Kohlenoxyd im Verhältnisse zu Kohlensäure, sei es, dass die oxydirende Kraft der letzteren verstärkt und deshalb eine grössere Menge Kohlenoxyd zur Reduction nothwendig wird, oder sei es, dass sie durch Kohle leichter zu Kohlenoxyd reducirt wird. Was auch immer die rechte Ursache sein mag, eine Folge von beiden ist, als wäre weniger Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt worden, was einem Brennstoffverbrauche gleich kommt. In unserem Falle ist also durch zugesetzte Wärme bei Gebrauch von gebranntem Kalksteine Brennstoff verbraucht worden, so dass der Gewinn auf der einen durch einen Verlust auf der anderen Seite aufgehoben wird. (Pol. J. 218. 260.)

H. Landerer, Ueber das *homerische Metall Kyanos.* In der Iliade des Homer wird eines blaugefärbten Metalles mit Namen Kyanos Erwähnung gethan, welches zur Verzierung des Schildes und der Waffen des trojanischen Helden Hektor, des Priamus' Sohne, ferner zur Verzierung der Paläste des Aeneas gebraucht wurde. Dasselbe, bis vor Kurzem ganz unbekannt, wurde vor vier Jahren bei den von Schliemann unternommenen Ausgrabungen aufgefunden. Es fand sich sehr selten in Form von Tropfen mit einem Loche, und diese wurden wahrscheinlich auf den Schildern jener Helden befestigt, denn sie befinden sich auch unter den aus Kupfer bestehenden Waffen. Eine Analyse des Vf's. ergab, dass das Kyanos aus Schwefelkupfer besteht. Das Kupfer ähnlich zu färben verstanden auch die im Alterthume so berühmten Kupferschmiede in Korinth, indem das Kupfer im glühenden Zustande in die Quelle der Peirene eingetaucht wurde. Diese Quelle, auch der Pegasus genannt, fand sich auf der Akropolis von Korinth, worüber die Myth

logie Vieles fabelt. Dieses Wasser war vielleicht eine Schwefelquelle und es wurde durch das Eintauchen des glühenden Kupfers dasselbe in Schwefelkupfer verwandelt und bläulich gefärbt, ähnlich wie Buntkupfererz aussieht. Somit ist bestätigt, dass dieses von Homer erwähnte Metall Kyanos existirte und schwefelhaltiges Kupfer war. (Berg- u. Hüttenm. Z. **34**, 430.)

H. Schwarz, *Mattätzen und Blankbrennen des Messings.* Um dem Messing nach der Verarbeitung durch Stampfen und Drücken eine schön goldgelbe, glänzende Oberfläche zu ertheilen, verfährt man gewöhnlich in der Art, dass man die ausgeglühte Waare zuerst vom sogenannten Glühspan durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure oder eine nahezu mit Zink und Kupferoxyd gesättigte, gebrauchte Beize, oft unter Zusatz von etwas Salpetersäure, befreit. Dass die Oberfläche alsdann oft kupferroth erscheint, mag darin seinen Grund haben, dass der Glühspan nicht aus Kupferoxyd, sondern aus Kupferoxydul besteht, welches durch verdünnte Schwefelsäure in gelöstes Kupferoxyd und feinvertheiltes metallisches Kupfer zerfällt ($Cu_2O + SO_3 = CuO,SO_3 + Cu$). Hierauf folgt das Mattbeizen, entweder durch Kochen oder durch kalte Behandlung mit stark verdünnter Salpetersäure. Dadurch nimmt die Oberfläche eine graugelbe Farbe an, die man durch Bildung einer zinkreichen Schicht hat erklären wollen, welche durch die nun folgende Operation des Blankbrennens in concentrirter Salpetersäure wieder kupferreicher und damit hochgelb werde. Eine einfache mikroskopische Beobachtung zeigt, dass es sich hier mehr um eine physikalisch-optische Erscheinung handelt. Das grau gebeizte Messingblech, bei auffallendem Lichte unter mässiger Vergrösserung betrachtet, zeigt eine wohl ausgebildete Krystallisation. Es kreuzen sich zahlreiche scharfe Krystallkanten, die selbst wieder gestreift sind und durch das Wegätzen des dazwischen befindlichen Metalles blossgelegt wurden. Je feiner das Blech ausgewalzt war, desto kleiner erscheinen die Krystalle, welche augenscheinlich schon beim Guss der Walztafeln entstanden sind. Taucht man dieses mattgebrannte Stück dann in starke Salpetersäure, bis es blank und hochgelb erscheint, und bringt es nach dem Abspülen und Trocknen wieder unter das Mikroskop, so sieht man, dass alle die hervorragenden Krystallkanten und Spitzen abgerundet sind, indem sich der Angriff der Säure auf diese concentrirte. Diese Abrundung bringt aber den eigenthümlichen hohen Glanz hervor, wie es auch ein Niederdrücken, Poliren oder Abschleifen, wenn auch in geringerem Grade, hervorrufen würde. Eigenthümlich ist es, dass durch Berührung mit Eisen beim Blankbeizen die Färbung an den Stellen der Berührung ins Kupferfarbene übergeht, wahrscheinlich durch galvanische Action. Sollte das Blech durch Verzögerung des Abspülens nach dem Blankbeizen an einigen Stellen missfarbig erscheinen, so kann man durch Behandlung mit concentrirter Kochsalzlösung diese Missfärbung beseitigen. Dies deutet auf die Ursache derselben, auf die locale Bildung von Kupferoxydul hin, das durch Kochsalz in Kupferchlorür übergeht, welches sich in concentrirter Kochsalzlösung auflöst. (Pol. J. **218**. 214.)

H. Schwarz, *Schlämmen von Kaolin.* Man glaubt häufig, dass die feinsandigen Theile, welche sich beim Schlämmen von Thon absetzen, im Wesentlichen fein vertheilter Quarz seien. Vf. hat durch nochmaliges Schlämmen mehrerer Kaolinschlempen dieselben in drei Theile von verschiedener Feinheit getheilt und diese dann analysirt. Dabei hat sich ergeben, dass die gröberen und feineren im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung haben. (Pol. J. **218**. 221.)

Hulva, *Carbolsäure zur Conservirung der Säfte in den Zuckerfabriken.* In Schlesien wird Carbolsäure mit bestem Erfolge zu diesem Zwecke angewendet. Schon der Zusatz von 1 Kgrm. derselben auf 100000—200000 Kgrm. Rüben zu dem Inhalte der Wärmpfanne genügt, diesen stets klar und gesund zu erhalten. Bei mehrjähriger Anwendung in der Diffusion und Maceration hat man nie ein Umschlagen der Säfte oder eine Gährung der Nachproducte beobachten können. (Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1875. 640: Pol. J. **218**. 278.)

A. Schwarz, Ueber das *Hopfen der Bierwürze.* Nachdem Vf. die verschiedenen Verfahren beleuchtet hat, welche man beim Hopfen der Bierwürze in Anwendung bringt, schlägt er folgendes als das empfehlenswertheste vor. Die abgeläuterte Würze wird im Kessel so lange gekocht, bis sie sich vollständig bricht. Dann werden $^2/_5$ des zum Sude bestimmten Hopfens hinzugegeben. Das allzustarke Schäumen oder Ueberkochen der Würze lässt sich durch aufmerksames und vorsichtiges Feuern oder Dampfeinlassen verhüten. Das Kochen wird durch eine Stunde fortgesetzt, hierauf wieder $^2/_5$ des Hopfens eingetragen und so lange im Sieden erhalten, bis die Würze die bestimmte Concentration erreicht hat und zum Ausschlagen bereit ist. Das letzte $^1/_5$ Hopfen wird vorher in gut zerriebenem Zustande in die Ausschlag- oder Maischbütte oder den Hopfenseiher gebracht und die kochende Würze darüber ausgeschlagen. Der Hopfen wird bei diesem Verfahren bis auf das letzte $^1/_5$ vollständig extrahirt und auch noch soviel ätherisches Oel in der Würze aufgenommen, dass bei der darauf Statt findenden Gährung die Ausscheidung des Harzes gleichmässig vor sich geht und einen schönen compacten Deckel bildet. (Pol. J. **218**. 268.)

A. Dupuy, Ueber directe *Bildung von Methylviolet auf der Baumwollfaser.* (Pol. J. **218**. 266.)

Thermische Untersuchungen über die Phosphorsäure,

von

BERTHELOT und LOUGUININE.

Die Wärmetönung bei der Reaction der Phosphorsäure auf alkalische Basen ist zum ersten Male durch GRAHAM bestimmt worden (1845). Die Zahlen, welche er erhalten hat, führen, wenn man dieselben nach den analytischen Daten in Calorien umrechnet, zu folgenden Resultaten:

PO_8H_3 (1 Aeq.=$2^1/_2$ Lit. ungef.)	+KO (1 Aeq.=$2^1/_2$ Lit. ungef.)	entw.	+14,4 Cal.
PO_8H_3 (1 „ =5 „)	+2 KO	„	+26,0 „
PO_8H_3 (1 „ =$7^1/_2$ „)	+3 KO	„	+36,9 „

Man erkennt hieraus eine Abnahme der Wärme für jedes weitere Aequivalent KO: Das erste giebt 14,4, das zweite 11,6 und das dritte 10,9. GRAHAM fügt ähnliche Beobachtungen über die Arsensäure hinzu.

THOMSEN kam im J. 1869 zu ganz analogen Resultaten:

PO_8H_3	(+300 HO)+$^1/_2$ NaO	(+600 HO)	entw. bei 19°	+ 7,33	
	„ +1 NaO	(+300 HO)	„	+14,83	12,2
PO_8H_3	(+600 HO)+2 NaO	(+600 HO vollständig)	„	+27,08	
PO_8H_3	(+900 HO)+3 NaO	(+900 HO „)	„	+34,03	7,0
PO_8Na_3	(+900 HO)+3 NaO	(+900 HO „)	„	+ 1,25	

Er schliesst aus seinen Zahlen, dass die Phosphorsäure keine wirkliche dreibasische Säure, sondern vielmehr eine zweibasische und dreiatomige Säure ist.

Die Vff. haben diese Frage einer nochmaligen Prüfung unterworfen und die Untersuchung zugleich auf zwei andere Basen, Ammoniak und Baryt, ausgedehnt. Mit den thermischen Beobachtungen haben sie zugleich alkalimetrische Messungen verbunden und endlich prüften sie auch die Wirkung des Wassers und verschieden starker Säuren auf die ein-, zwei- und dreibasischen Phosphate.

Diese Untersuchungen haben ergeben, dass die drei Aequivalente der Base in verschiedener Art mit der Phosphorsäure verbunden sind: das erste nach Art der alkalischen Nitrate und Chlorüre, das zweite nach Art der Carbonate und Borate, das dritte nach Art der alkalischen Alkoholate.

Phosphorsäure und Natron. — Die Phosphorsäure, welche zu den Versuchen benutzt wurde, war syrupförmig und durch Oxydation von Phosphor dargestellt. Sie war krystallisirbar und hatte genau die normale Zusammensetzung PO_8H_3, was durch directe Untersuchung bewiesen wurde. Bestimmt wurde sie in Form des Ammonium-Magnesiumphosphates. Alle Flüssigkeiten, von denen weiter unten die Rede ist, wurden bereitet, indem man ein bekanntes Gewicht der Säure in Wasser löste und die Lösung auf ein einfaches Volum brachte, nämlich auf 6 Lit. per Aequivalent (98 Grm.). Die Verbindung dieser Säure mit Natron in verschiedenen Mengen giebt folgende Wärmetönungen:

PO_8H_3(1 Aeq. 6 L.)	+ $^1/_2$ NaO (1 Aeq. 2 L.)	bei 16°: + 7,18	Erstes $^1/_2$ NaO: +7,2	Erstes NaO: +14,7
„	+1 NaO	„ „ +14,68	Zweit. $^1/_2$ NaO: +7,5	
„	+$1^1/_2$ NaO	„ „ +20,88	Dritt. $^1/_2$ NaO: +6,4	Zweit. NaO: +11,8
„	+2 NaO	„ „ +26,33	Viert. $^1/_2$ NaO: +5,4	
„	+3 NaO	„ „ +33,59		Dritt. NaO: + 7,3
„	+4 NaO	„ „ +35, 2		Viert. NaO: + 1,6
„	+5 NaO	„ „ +35, 5		Fünft. NaO: +0,29
„	+6 NaO	„ „ +35, 5		Sechst. NaO: +0,01

Man liess ferner das Natron auf eine Lösung des gewöhnlichen zweibasischen Natriumphosphates einwirken, um zu erfahren, ob die bei den obigen Versuchen bereits gebildeten Phosphate von dem Momente ihrer Entstehung an dieselbe Constitution haben wie das krystallisirte Phosphat.

PO_8Na_2H (1 Aeq.=143 Grm.=4 Lit.)	+ $^1/_2$ NaO (1 Aeq.=2 L.)	bei 21°	+4,1
„	+ 1 NaO	„	+7,4
„	+ 2 NaO	„	+8,6

Resultate, welche mit den obigen hinreichend übereinstimmen.

Diese Ergebnisse schliessen sich den älteren Beobachtungen von Graham und Thomsen durchaus an; sie zeigen nicht nur, dass die durch die Einwirkung von Natron auf Phosphorsäure entwickelte Wärme mit der Anzahl der Aequivalente des schon verbundenen Natrons abnimmt, sondern auch, dass nur das erste Aequivalent eine solche Wärmetönung giebt, wie man sie bei der Bildung der Salze starker Säuren oder der sogen. eigentlichen Säuren erhält (13,5—15,7)). Das zweite Aequivalent entwickelt weniger und zwar weniger als die Essigsäure (13,3); es giebt Zahlen, welche sich weit genauer denjenigen anschliessen, die man für die Borsäure bei der Bildung eines Diborates (11,6) oder für die Kohlensäure bei der Bildung eines Dicarbonates (11,0) erhalten hat. Das dritte Natronäquivalent entwickelt noch weniger Wärme, nämlich nur so viel, als man für gewisse alkalische Alkoholate, z. B. die Phenylate, findet. Diese Zahlen sind nicht zufällig, sondern sie stehen, wie sich bald zeigen wird, in Harmonie mit den Reactionen der anderen Säuren auf verschiedene Phosphate.

Die Einwirkung des Natrons setzt sich noch über das dritte Aequivalent hinaus fort und lässt sich sogar beim vierten und fünften noch durch immer mehr abnehmende Wärmetönungen beobachten, ganz im Gegensatze zu dem Verhalten, welches die neutralen Salze der starken Säuren, Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure, zeigen. Das dreibasische Phosphat ist von diesem Gesichtspunkte aus mit den Salzen zu vergleichen, welche durch Wasser theilweise zersetzt werden, nämlich mit den alkalischen Boraten, dem Ammoniumcarbonate und den alkalischen Alkoholaten.

Einwirkung des Wassers auf die gelösten Natriumphosphate. — Durch diese Einwirkung gelangt die relative Beständigkeit der verschiedenen Phosphate zur Anschauung.

PO_8Na_2H (1 Aeq. = 4 Lit.)	+ seinem Vol. Wasser	bei 22° absorb.	—0,26
„ „	+ 3	„ „	—0,45

Zahlen, welche zu gering sind, um daraus einen Schluss zu ziehen, obgleich sie anzudeuten scheinen, dass eine Zersetzung des zweibasischen Phosphates begonnen hat.

PO_8Na_3 (1 Aeq. = 6 Lit.)	+ seinem Vol. Wasser	bei 22° absorbirt	—9,38
„ „	+ 3	„ „	—1,78
„ „	+ 5	„ „	—2,52

Zahlen, die viel grösser sind, als diejenigen, welche man durch die Wirkung des Wassers auf die Säure und die Base für sich und selbst auf das zweibasische Phosphat erhält und welche deshalb eine progressive Zersetzung des dreibasischen Phosphates andeuten.

Ammoniumphosphate.

PO_8H_3 (1 Aeq. 6 L.)	+ $^1/_2NH_3$ (1 Aeq. 2 L) bei 17° :	+ 6,71	Erstes $^1/_2NH_3$ + 6,7	Erstes NH_3	+ 13,45
„	+ 1 NH_3 „	+ 13,46	Zweit. $^1/_2NH_3$ + 6,75		
„	+ $1^1/_2NH_3$ „	+ 20,32	Dritt. $^1/_2NH_3$ + 6,8	Zweit. NH_3	+ 12,8
„	+ 2 NH_3 „	+ 26,32	Viert. $^1/_2NH_3$ + 6,0		
„	+ 3 NH_3 „	+ 33,1		Dritt. NH_3	+ 6,8
„	+ 6 NH_3 „	+ 33,1	Viert., fünft, sechst.	NH_3	+ 0,0

Diese Zahlen, welche die Resultate dreier gut miteinander übereinstimmender, zu verschiedenen Zeiten ausgeführter Versuchsreihen sind, bestätigen die Bemerkungen, zu denen die Bildung der Natriumphosphate Anlass gegeben hat; die Abweichung beider Reihen steht mit den gewöhnlichen, für Natron- und Ammoniaksalze erhaltenen thermischen Differenzen ganz im Einklange.

Als die Vff. aber ein anderes Mal ihre Versuche wiederholen wollten, kamen sie zu ihrer grössten Ueberraschung zu folgenden Resultaten;

PO_8H_3 (1 Aeq. = 6 Lit.)	+ NH_3 (1 Aeq. = 2 Lit.) bei 13°	+ 13,84	+ 9, 3
„	+ $2NH_3$ „ „	+ 23,14	
„	+ $3NH_3$ „ „	+ 23,33	+ 0,19

Durch Zusatz eines sehr grossen Ueberschusses von Ammoniak ($12NH_3$) erhielt man noch eine Wärmetönung von +0,4. Bei diesem Versuche hat also das erste Aequivalent Ammoniak dieselbe Wärmetönung gegeben wie bei den obigen, das zweite Aequivalent etwas weniger (9,3 statt 12,8) und das dritte fast nichts, gerade so, als wenn ein dreibasisches Ammoniumsalz unter diesen Bedingungen nicht entstünde. Um die Ursache dieser widersprechenden Resultate aufzufinden, haben die Vff. eine grosse Reihe von Versuchen unternommen, von deren näherer Mittheilung sie absehen. Sie begnügen sich mit der Bemerkung, dass das dreibasische Phosphat sich allerdings bilden kann, obgleich seine Entstehung nicht immer eintritt; allein eine Beständigkeit besitzt es in der Lösung nicht: Einige Tage genügen immer, um das dritte Aequivalent Ammoniak vollständig von der Phosphorsäure abzuscheiden. Es ist leicht, diesen Einfluss der Zeit auf den Zustand der gelösten Verbindungen nachzuweisen, wenn man die Methode anwendet, welche darin besteht, das Ganze in einen identischen Endzustand überzuführen. Zu diesem Zwecke behandelt man die Flüssigkeiten mit einem Ueberschusse von Natron, um Alles in basisch phosphors. Natron zu verwandeln, und misst die dabei auftretende Wärmetönung.

Einerseits wurde die durch Mischen von $PO_8H_3 + 3NH_3$ erhaltene Lösung, wobei +23,33 Cal. entwickelt wurden, nach einigen Tagen mit 4 NaO versetzt und gab dabei eine Wärmeentwickelung von +11,78. Die Summe der beiden Wärmetönungen, +35,11, stimmt mit der Zahl +35,2, welche durch directe Einwirkung von 4 NaO auf PO_8H_3 erhalten wurde, überein.

Andererseits mischte man die Lösung, welche durch $PO_8H_3 + 6NH_3$ unter Entwickelung von +33,17 Cal. erhalten wurde, 9 Tage darnach mit 4 NaO und erhielt eine Wärmeentwickelung von 11,32, also nahezu dieselbe Zahl wie beim vorigen Versuche. Aber die Summe beider Wärmetönungen, +44,49, überschreitet die Wärmetönung bei der directen Einwirkung von 4 NaO auf PO_8H_3 um 9,3 Cal.

Da der Endzustand beider Lösungen derselbe ist, so folgt, dass sich das in der zweiten Lösung vorhandene dreibasische Ammoniumphosphat freiwillig zersetzt hat, wobei die Differenz der Wärmetönungen 33,2 und (23,3 + 0,4) wieder absorbirt worden ist.

Phosphate mit zwei verschiedenen Basen. — Die Entstehung von Salzen durch Verbindung mehrerer Basen mit 1 Aeq. Säure wird als ein charakteristisches Kennzeichen der mehrbasischen Säuren betrachtet. Die Phosphorsäure führt in dieser Beziehung zu eigenthümlichen Resultaten.

Mit Kali und Natron ist alles in Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Ansicht

PO_8Na_2H (1 Aeq. = 4 Lit.) + KO (1 Aeq. = 2 Lit.) bei 13° entw. +7,48,

eine Zahl, welche ganz im Einklange steht mit der für Natron allein erhaltenen +7,3.

Ammoniak dagegen giebt mit zweibasischem phosphorsauren Natron nur eine sehr geringe Wärmeentwickelung;

PO_8Na_2H (1 Aeq.=4 L.)	$+ {}^1/_2 NH_3$ (1 Aeq.=2 L.)	bei 22°	+0,52
„	$+ 1 NH_3$ „	bei 20°	+0,72; bei 12° +0,81.
„	$+ 2 NH_3$ „	„	+0,88

Diese Zahlen entsprechen ungefähr dem zehnten Theile desjenigen Werthes, welchen man durch die Vereinigung des zweibasischen phosphorsauren Natrons mit einem dritten Aequivalente Natron erhält; sie scheinen eine vollständigere Sättigung der Säure durch die beiden basischen Aequivalente in der Lösung anzuzeigen.

Das Dinatriumphosphat erhält gleichwohl seine Neigung, sich noch mit einem dritten Aequivalente Natron zu verbinden, und zwar selbst bei Gegenwart von Ammoniak.

PO_8Na_2H (1 Aeq. = 4 Lit.) + NH_3 (1 Aeq. = 2 Lit.) entw. +0,69
Man fügt zu NaO „ +6,50 } +7,19 st. 7,3.

Also auch unter diesen Bedingungen bildet sich das Doppelsalz nicht.

Ebenso wenig entsteht ein Natriumdiammoniumphosphat, wenn man von dem einbasischen Salze ausgeht; dagegen entsteht das Salz aus gleichen Aequivalenten der Basen:

PO_8NaH_2 (1 Aeq. = 8 Lit.)	+ NH_3 (1 Aeq. = 2 Lit.)	bei 13° entw.	+10,3
„	+ $2 NH_3$ „	„	+11,2

2 Aeq. Natron (NaO = 2 Lit) hinzugefügt, geben +7,9; was zusammen +33,8 für die Entstehung des Salzes macht, Zahlen, welche mit den normalen Werthen der vorhergehenden Tabelle übereinstimmen.

Die beiden dreibasischen Salze mit zwei Basen bilden sich auch nicht durch Mischung des Trinatriumphosphates mit Ammoniumphosphat, welches $2 NH_3$ gebunden und $1 NH_3$ frei enthält; diese Mischung veranlasst im Gegentheile eine Wärmeabsorption wie die Mischung des Trinatriumphosphates mit Wasser. Wenn man hierzu später Natron in entsprechender Menge zusetzt, um alles ammoniakalische Salz zu zerstören, so erkennt man aus den thermischen Resultaten, dass die Bildung eines dreibasischen Doppelsalzes auch nach längerer Zeit nicht eintritt.

Indess können diese Doppelsalze einige Stunden lang in gelöstem Zustande existiren, ganz ebenso wie das Triammoniumphosphat. Bei einer Versuchsreihe erhielten die Vff. folgende Werthe.

PO_8H_3 (1 Aeq. = 6 Lit.) + NaO (1 Aeq. = 2 L.) bei 19°	+14,92	+34,39 st. +26,1.
Man fügt hinzu NH_3 (1 Aeq. = 2 Lit.)	+11,78	
Dazu ein zweites NH_3	+ 7,69	
„ drittes NH_3	+ 0,18	
„ viertes NH_3	— 0,03	

Die Vff. haben ferner Doppelphosphate von Natrium und Ammonium in gelöstem Zustande erhalten, indem sie Natron auf Triammoniumphosphat einwirken liessen und zwar unter denjenigen Bedingungen, bei denen das letztere Salz wirklich existirt:

PO_8H_3 (1 Aeq.=6 L.)+3 NH_3 (1 Aeq.=2 L.) entw.	+33,1	+ 34,7 statt 26,1
Man fügt sogleich hinzu NaO (1 Aeq.=2 L.) welches entw.	+ 1,6	
Dazu ein zweites NaO	+ 1,0	
	+35,7 statt +27,2.	

Das Natriumdiammoniumphosphat mit überschüssigem Ammoniak entwickelt hier +34,7
und das Dinatriumammoniumphosphat +35,7.

Aber keines dieser Salze ist beständig; durch eine Art Pseudomorphose entstanden, wobei der Typus des Phosphorsäuretrihydrates gewahrt bleibt, haben sie nur eine ephemere Existenz und verschwinden nach einigen Tagen oder schon nach einigen Stunden, indem das dritte Aequivalent Ammoniak sich von dem Reste des Salzes trennt. Mitunter kommt es sogar vor, dass diese Salze überhaupt nicht entstehen. Ein ähnliches, aber umgekehrtes Verhalten beobachtet man bei den unlöslichen Phosphaten. (C. r. 81. 1011.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine Methode der Elektrolyse und über Clamond's thermo-elektrische Batterie; von Osc. Loiseau. Bei Christofle in Paris arbeitet man nach einer Abänderung der vor einigen Jahren beschriebenen Methode der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers (C.-Bl. 1872. 488). Diese Abänderung ist nach dem Vf. eine wahre Verbesserung, zumal für die Anwendung der Elektrolyse bei Analysen der Kupfer- und Nickelverbindungen, da sie mit viel weniger verdünnten Auflösungen zu arbeiten gestattet. Die negative Elektrode, bestimmt zur Aufnahme des metallischen Niederschlages, bildet das Gefäss selbst, in welchem sich die Lösung befindet. Es ist eine Platinschale, welche auf einem Metalldreifuss ruht und in Verbindung mit dem negativen Pole der Säule sich befindet. Die positive Elektrode besteht aus einer Platinspirale. Das Ganze ist von einem Trichter bedeckt, um Auswürfe zu verhüten. Bei der Analyse einer Kupfernickelverbindung verfährt man folgendermaassen. Man löst 1 Grm. der Verbindung in Salpetersäure auf, verdampft fast bis zur Trockenheit und nimmt mit Wasser, dem 4—5 C.-C. Schwefelsäure zugesetzt sind auf; die auf 60—70 C.-C. verdünnte Flüssigkeit wird in die Platinschale geschüttet und der Elektrolyse ausgesetzt. Unter dem Einflusse des Stromes setzt sich das Kupfer allein ab; das Nickel bleibt in der sauren Flüssigkeit. Die Lösung wird geklärt, die Schale mit Wasser ausgespült, dann mit Alkohol getrocknet und gewogen, und so erhält man das Gewicht des abgesetzten Kupfers. Die Nickellösung, zu der man das Spülwasser aus der Schale setzt, wird abgedampft; den Säureüberschuss sättigt man erst mit Natron, dann mit Ammoniak, bis die Flüssigkeit blau wird. Man schüttet sie dann in die Schale und lässt den Strom einwirken bis zur vollständigen Ausfällung des Nickels. Enthalten die Verbindungen Spuren von Blei oder Eisen, so hat man sich nicht daran zu kehren. Das etwa in Lösung gelangte Blei setzt sich am positiven Pole als Superoxyd ab; dass durch Ammoniak niedergeschlagene Eisenoxyd schwimmt auf der Flüssigkeit und hindert die Nickelbestimmung gar nicht. Hieran knüpft Vf. eine Beschreibung der Clamond'schen thermoelektrischen Säule (vgl. C.-Bl. 1875. 497. 527). Die Stäbe bestehen aus einer Verbindung von Zink und Antimon und die Armaturplatten aus verzinntem Eisen. Die Stäbe sind kranzförmig vereinigt; diese Kränze, aus je 10 Stäben bestehend, befinden sich übereinander und sind von einander durch Asbestringe getrennt. Die thermoelektrischen Paare sind ebenfalls durch Asbest von einander geschieden. Das Ganze bildet einen Cylinder, dessen Inneres mit Asbest ausgekleidet ist, und wird erwärmt durch ein feuerfestes mit Löchern versehenes Rohr. Das mit Luft gemengte Gas tritt aus dem Innern dieses Rohres und verbrennt in dem ringförmigen Raume zwischen dem Rohre und den Stäben. Die Kranzenden stossen an Pressschrauben, welche dazu dienen, die Verbindungsdrähte zu befestigen. Die Kränze können eine Fläche von 7 Quadrat-Decimtr. bedecken, was für die ganze Säule 35 Quadrat-Decimtr. ergiebt. Man erhält dann einen stündlichen Kupferniederschlag von ca. 20 Grm. Eine so angeordnete Säule arbeitet Monate lang ganz ohne Unterhaltung und Aufsicht und liefert einen constanten Strom. Clamond construirt Apparate von verschiedener Grösse. Er hat erkannt, dass die entwickelte Elektricitätsmenge proportional mit der Grösse der Stäbe wächst; er macht Stäbe, deren Gewicht von 50 Grm. bis 4 Kgrm. wächst. In einer Säule, deren Elemente 200 Grm. wiegen, entsprechen 30 Elemente einem Bunsen'schen Elemente von 10 Cmtr Höhe. Die grossen thermoelektrischen Batterien werden mit Coaks gefeuert, die kleineren mit Gas. Diese elektrische Batterie ist mit grossem Erfolge angewendet worden in verschiedenen

galvanoplastischen und elektrotypischen Anlagen, ausser bei CHRISTOFLE bei GOUPIL, in der Bank von Frankreich, im Kriegsministerium etc. Zwei kleine Batterien sind gegenwärtig auf dem Londoner Telegraphenbureau in Anwendung, und der Vergleich zwischen dieser thermoelektrischen Batterie und den Säulen von DANIEL, GROVE und LECLANCHÉ ist ganz zu ihrem Vortheile, so dass man zu der Annahme berechtigt ist, dass dieser Apparat auch im Telegraphenwesen noch eine grosse Zukunft hat. Augenblicklich bildet sich in London eine Gesellschaft zur Fabrication solcher thermoelektrischen Batterien CLAMOND's. Schliesslich bemerkt Vf., dass er an die Möglichkeit glaubt, diese Batterie auch in der Metallurgie verwenden zu können. Bei der Behandlung gewisser Mettalle auf nassem Wege, wie des Kupfers und Nickels, ist es sehr oft der Fall, dass man diese Mealle auf dem Wege der galvanischen Präcipitation gewinnen kann, wenn man einen billigen, energischen elektrischen Strom zur Verfügung hat. Aber bei den alten Säulen verbraucht man Zink; bei den magnetoelektrischen Batterien verwandelt man die Bewegung einer Dampfmaschine durch das Zwischenmittel der Magnete in Elektricität, während bei CLAMOND's Batterien eine directe Verwandlung der Wärme in Elektricität erfolgt. Indem man mit Hülfe einer grossen Batterie CLAMOND's verlorene Wärme, die auf Hütten nie feht, in Elektricität verwandelt, erhält man einen starken galvanischen Strom umsonst, den man zur Reduction und Reinigung von Metallen anwenden kann, die sich bei metallurgischen Processen ausgeschieden haben. (Rev. univers. 1875. 556; B - u. Hüttenm. Z. **34**. 394.)

Ueber die Verfälschung des Gaultheria- oder Wintergreenöles. Der Verbrauch des Wintergreen-Oeles ist in Nordamerika ein sehr ausgedehnter. Zahnpulver und Zahntincturen werden vorzugsweise mit demselben parfürmirt; ebenso auch Seifen mit oder ohne Verbindung mit Sassafrasöl, Zimmtöl und anderen ähnlichen stark riechenden Oelen. Eine Spur Gaultheria-Oel ändert den Birnengeruch des Essigamyläthers in lieblichen Pfirsichgeruch um. Der in den Vereinigten Staaten officinelle Sarsaparillesyrup ist mit verschiedenen flüchtigen Oelen versetzt, unter welchen der Geruch von Gaultheria prädominirt. In Folge dessen ist es Sitte geworden, auch denjenigen Sarsaparillesyrup, welcher zu dem namentlich im Sommer in ausserordentlichen Quantitäten verbrauchten sogenannten Sodawasser genossen wird, mit Wintergreen zu impräguiren. Der letztgenannte Syrup enthält natürlich nur kleine Mengen von Sarsaparille, und in den billigen Sodawasserschenken verdankt er seinen Namen ausschliesslich seiner dunklen, von Lakrits herrührenden Farbe und seinem Geruch und Geschmack nach Wintergreen. In wie weit das Gaultheria-Oel in der Parfümerie Verwendung findet, vermag der Vf. (J. M. M. in Philadelphia) nicht anzugeben; doch besitzt es wie Moschus, Veilchenwurzel, Zibeth u. dgl. die schätzenswerthe Eigenschaft, leichter flüchtige Oele bis zu einem gewissen Grade zu fixiren, d. h. deren Verdampfung zu verlangsamen. Im Handel findet sich nicht selten ein Gaultheria-Oel, welches mehr oder weniger mit Sassafras-Oel verunreinigt ist. Diese Verunreinigung mag theilweise dadurch hervorgebracht werden, dass Gaultheria in Blasen destillirt wird, welche vorher zur Gewinnung von Sassafras-Oel benutzt wurden; meistens aber wird Gaultheria mit Sassafraswurzel zusammen destillirt, oder das Oel der letzteren dem der ersten in wechselnden Mengen zugesetzt. Bei dem 1,08 betragenden specifischen Gewichte des Sassafras-Oeles verliert eine solche Mischung der beiden Oele niemals die Eigenschaft, in Wasser sogleich unterzusinken, und wenn auch das Sassafras-Oel bei einer niedrigeren Temperatur (etwa 135°) zu sieden beginnt, so geht doch der grösste Theil erst bei dem Siedepunkte des Gaultheria-Oeles mit diesem zugleich über. Der Geruch des letzteren deckt den des ersteren Oeles so vollständig, dass durch Verreiben auf der Hand oder durch Verdampfen auf Fliesspapier eine solche Verfälschung fast nicht zu entdecken ist. Wenn man aber auf einen Porzellanteller 4—5 Tropfen des Oeles mit 3—4 Tropfen Salpetersäure von 1,3—1,4 specifischem Gewicht mittels eines Glasstabes in Berührung bringt, so verändert sich reines Gaultheria-Oel fast gar nicht, gesteht aber im Laufe von mehreren Stunden zu einer farblosen Krystallmasse von Nitromethylsalicylsäure, von welcher die bräunliche, kaum röthliche Mutterlauge leicht abgegossen werden kann. Sassafras-Oel dagegen färbt sich unter gleichen Verhältnissen in wenigen Secunden blutroth und gesteht sehr bald zu einer braunrothen, amorphen, harzartigen Masse. Durch diese Reaction lassen sich sehr kleine Quantitäten von Sassafras-Oel im Gaultheria-Oel nachweisen, und zwar findet die Verharzung des ersteren so leicht Statt, dass erkennbare Krystalle der Nitroverbindung des letzteren sich gewöhnlich nicht bilden. Neuerdings ist in Amerika eine neue Verfälschung des Gaultheria-Oeles, nämlich mit Chloroform, aufgetaucht. Werden 4 Thle. Sassafras-Oel mit je 1 Thl. Gaultheria-Oel und Chloroform zusammengemischt, so hat die Flüssigkeit nahezu das specifische Gewicht des Wintergreen-Oeles. Wenn man die Mischung in einem mässig erwärmten Reagenzröhrchen schüttelt, so lässt sich der Chloroformgeruch leicht wahrnehmen, und bei fractionirter Destillation lässt sich zwischen 60 und 70° alles Chloroform fast rein gewinnen. Der Rückstand, ja selbst das Gemenge der drei Flüssigkeiten zeigt mit Salpetersäure leicht und überzeugend die Gegenwart grosser Mengen von Sassafras-Oel an. Da das Gaultheria-Oel acht bis zehn Mal höher im Preise steht, als das Sassafras-Oel und das Chloroform, so ergiebt sich für den Verfälscher, welcher wahrscheinlich in der Stadt New-York zu suchen ist, ein ganz erklecklicher Profit, falls er für sein Kunstproduct hinreichenden Absatz finden sollte. (Pharm Ztg.; Pol. C.-Bl. **29**. 1304.)

Technische Notizen.

Der Bergwerksbetrieb Oesterreichs im Jahre 1874.

1. Bergbau-Production.

Producte	Production in Kilogrammen	Werth in Gulden
Golderz	153,176	20,879
Silbererz	6,633,264	2,094,645
Quecksilbererz	32,942,192	816,135
Kupfererz	6,760,604	283,386
Eisenerz	906,484,654	3,701,414
Bleierz	6,565,919	903,849
Nickel- u. Kobalterz	156,201	31,368
Zinkerz	21,146,627	358,637
Zinnerz	1,636,800	nicht bewerthet
Wismutherz	22,441	do.
Antimonerz	516,262	80,102
Arsenikerz	85,129	730
Uranerz	5,191	33,159
Wolframerz	37,540	2,638
Chromerz	47,325	2,788
Schwefelerz	11,783,127	96,146
Braunstein		
Alaun- und Vitriolschiefer	4,423,872	51,795
	114,084,750	93,244
Asphalt	294,051	4,120
Bergöl	560,060	48,227
Graphit	27,692,174	592,756
Braunkohlen	6,409,358,957	16,180,417
Steinkohlen	4,471,234,311	20,882,968

2. Hütten-Production.

Producte	Production in Kilogrammen	Werth in Gulden
Gold Grm.	14,585	16,377
Silber	21,084,660	1,965,394
Quecksilber	372,135	2,191,875
Kupfer	364,728	384,357
Glätte	2,336,977	536,442
Blei	4,394,373	1,193,192
Frischroheisen	290,664,928	17,757,093
Gussroheisen	41,492,052	3,600,879
Nickel	36,820	56,153
Zinn	61,544	64,688
Zink	2,817,650	616,340
Wismuth	1,417	3,491
Antimon	162,976	59,880
Arsenik	18,132	3,359
Schwefel	902,345	87,644
Eisenvitriol	1,923,062	75,608
Alaun	1,772,735	151,633
Urangelb	3,920	76,709
Mineralfarben	9,688	346

(Berg- und Hüttenm. Ztg. 34. 433.)

Ueber das Ceresin, von H. Hager. Die hohen Wachspreise einerseits, andererseits eine lucrative Verwendung des Paraffins oder Belmontins aus dem Ozokerit u. Erdwachse haben zu dem Unternehmen angeregt, ein billiges, das Bienenwachs ersetzendes Fabrikat in den Handel zu bringen. Die Mengen Belmontin, welche in der Fabrik auf Swätoi, einer Insel an der Ostküste des Kaspischen Sees, aus Ozokerit dargestellt werden, sind nicht geringe. Ebenso werden aus dem Erdwachse, welches in Galizien und an vielen Orten des östlichen Ungarns gefördert wird, in mehreren Fabriken (zu Aussig, Florisdorf, Neu-Pest, Temesvar, Wien etc.) Leuchtöl und Belmontin dargestellt. Diese Paraffinsubstanz zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt aus, welcher zwischen 60 bis 66° C. liegt. Die Schmelzpunkte der Paraffine aus Torf, Stein- u. Braunkohle liegen zwischen 45 und 55° C. Das Bienenwachs schmilzt bei 60 bis 63° C.

In Betreff des Schmelzpunktes liegt das Belmontin dem Bienenwachse nahe, nicht aber in Betreff des spec. Gewichtes; denn dieses findet man bei den Paraffinen zwischen 0,870—0,885 liegend. Benesatzik fand das Erdwachsbelmontin sogar von 0,919 spec. Gew. Das spec. Gew. des Wachses liegt gemeiniglich zwischen 0,960—0,970. Um nun in dieser Beziehung und überhaupt das Belmontin dem Bienenwachse ähnlicher zu machen, versetzt man es mit 20 bis 30 p. c. Japanischem oder vegetabilischem Wachs (Oleum Rhois succedaneae), welches bekanntlich ein Glycerid ist und ein spec. Gew. von 0,990 bis 1,010 aufweist. Auf diese Weise stellt man Ceresin von 0,920 bis 0,950 specif. Gewicht dar.

Es kommt ein gelbes und ein weisses Ceresin in den Handel. Beide Sorten sind dem gelben u. weissen Bienenwachse äusserlich fast vollständig ähnlich, sie lassen sich aber einerseits durch das geringere spec. Gew. u durch das Lactesciren der damit bis zum Aufkochen erhitzten Boraxlösung, und durch den Akroleïngeruch beim Erhitzen leicht vom Bienenwachse unterscheiden. Das gelbe Ceresin ist mit Curcuma gelb gemacht.

Im Vorstehenden ist das Resultat der Untersuchungen von Ceresinsorten wieder gegeben, welche nur einer Bezugsquelle entstammten. Es ist ja möglich, dass auch andere Compositionen als Ceresin angeboten werden.

Was nun die Verwendung des gelben Ceresins in der Pharmacie betrifft, so ist zu erwägen, dass es in Salben und Pflastermischungen zum Ranzigwerden disponirt, auch etwas weniger klebend als Wachs ist, dass es aber für manche Präparate (wie Baumwachs, Unguentum viride für den Veterinärgebrauch, Politurwachs) verwendbar sein dürfte.

Das weisse Ceresin ist nicht besser und schlechter als das weisse Wachs, welches bekanntlich bis zu 10 p. c. Talg enthält und eine rancide Fettsubstanz repräsentirt. Das weisse Ceresin wird das weisse Wachs also immer ersetzen. Seinem Verbrauche zu Haar- und Bartpomaden steht nichts im Wege, wenn zugleich ein mässiger Zusatz von Resina Pini geschieht. (Pharm. Centralh. 16. 401.)

Verarbeitung von Galmeischlämmen, von H. Schwarz. Bei der Aufbereitung von Galmei in Oberschlesien und an anderen Orten erhält man reichliche Mengen eines schlammigen, Thon, Eisenoxyd und grössere oder geringere Mengen Zinkoxyd enthaltenden Schlammes von 6 bis 10 p. c. Zinkgehalt, welcher trotz der kolossalen Mengen, die sich davon angehäuft haben, doch zu arm erscheint, um direct auf Zink verarbeitet zu werden. Schon vor längerer Zeit schlug Vf. vor, denselben durch Behandlung mit einer kochenden conc. Salmiaklösung zu entzinken. Es löst sich unter diesen Umständen das Zink in der Form von $ClNH_3Zn$, Chlorzinkammonium, welches in weissen prismatischen Krystallen beim Erkalten heraus krystallisirt. $ZnO + ClNH_4 = ClNH_3Zn + HO$. Durch gelindes Rösten muss übrigens die mit dem ZnO verbundene Kohlensäure vorher ausgetrieben werden. Die Krystalle zerlegen sich mit reinem Wasser in $ClNH_4 + ZnO,HO$, das als weisser Rückstand zurückbleibt. Die immer noch zinkhaltige, minder concentrirte Salmiaklösung lässt sich nach dem Eindampfen von Neuem zur Zinkextraction anwenden.

Ein besserer Weg ist folgender. Durch Zusatz von Kalk bildet sich ClCa, geht NH_3 fort und ZnO schlägt sich nieder. Durch gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak und von (Verbrennungs-) Kohlensäure in die Chlorcalciumlösung lässt sich unter Absatz von kohlens. Kalk das Chlorammonium regeneriren. Auch die Krystalle von $ClNH_3Zn$ lassen sich durch Glühen mit Kalk zersetzen, das ZnO durch Auswaschen des Rückstandes, das Ammoniak durch Condensation in Chlorcalciumlösung mit Kohlensäure wieder in Salmiak überführen.

Da sich indessen in der thonigen, auch nach dem Rösten schlecht durchdringlichen Masse leicht Salmiak verzettelt, ging Vf. von dieser Methode ab und wendete sich der Extraction mittels der so wohlfeilen Salzsäure zu. Gegen diese hatte man früher den Einwand erhoben, dass der beigemengte kohlensaure Kalk die Lösung des Zinkoxydes so lange verhindern werde, bis er vollkommen gelöst sei, wozu natürlich eine unverhältnissmässige Menge Salzsäure nutzlos verbraucht werden müsste. Wenn man indessen den Galmeischlamm bei so niedriger Temperatur röstet, dass wohl das kohlensaure Zinkoxyd, nicht aber der kohlensaure Kalk zersetzt wird, stellt sich der Vorgang etwas anders heraus. Eine neutrale Chlorzinklösung wird durch kohlensauren Kalk nicht gefällt, sondern nur durch Aetzkalk. Wenn man daher den schwach gerösteten Galmei mit genau so viel stark verdünnter Salzsäure vermischt, dass eben das Zinkoxyd dadurch gesättigt wird, so löst sich vorwiegend Zinkoxyd auf. Freilich ist ein schwaches Aufbrausen nicht zu vermeiden, was von der Lösung des kohlensauren Kalkes herrührt; in der That wird der Galmeirückstand nicht vollkommen an Zink erschöpft, das Filtrat aber enthält neben Chlorzink auch Chlorcalcium.

Als ein Galmeischlamm mit 9,5 p. c. ZnO schwach geröstet und dann mit so viel $2^1/_2$ procent. Salzsäure, als dem ZnO äquivalent, übergossen wurde, lösten sich 5,6 p. c. Zinkoxyd auf; der Rest der Salzsäure war durch Kalk gesättigt. Als der Rückstand nochmals so behandelt wurde, gelang es, den Zinkgehalt auf 1,5 p. c. herabzubringen. Immerhin scheinen Zinkoxyd und kohlensaurer Kalk nahezu gleiche Affinität zur Salzsäure zu besitzen, so dass man bei einem Ueberschusse von kohlensaurem Kalk (und kohlensaurer Magnesia) 2 Aeq. Salzsäure opfern muss, um 1 Aeq. Zinkoxyd auszuziehen. Man braucht dann in Gewichtstheilen auf 40 Zinkoxyd oder 32 Zink 73 Thle. wasserfreie Salzsäure, oder bei roher Salzsäure von etwa 30 p. c. Gehalt 243 Thle., auf 100 Kgrm. Zink also 777,6 Kgrm. roher Salzsäure. Wenn die rohe Salzsäure loco Fabrik pro 100 Kgrm. 2,5 Mark kostet, so würden 100 Kgrm. Zink an Salzsäurekosten 19,44 Mk. in Anspruch nehmen, was bei einem Zinkpreise von 48 Mk. immer noch die Möglichkeit einer Rentabilität übrig liesse. Freilich bleiben noch die Kosten der Fällung durch Kalkmilch, der Trocknung und Reduction zu Zink, obwohl letztere bei der feinen Vertheilung des gefällten Zinkoxydes wohl sehr leicht und mit geringem Brennstoffaufwande erfolgen würde. (Pol. J. 218. 212.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 3. **Chemisches** 19. Januar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Constitution der Phosphate, von BERTHELOT und LOUGUININE. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. Champion und **H. Pellet**, Ueber die *Zersetzung explosiver Körper*, aufgefasst als ein Phänomen der Uebersättigung. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 439.)

L. Markownikoff, Ueber die *Gesetze der directen Addition*. (Forts.) In seinen beiden früheren Mittheilungen (C.-Bl. 1875. 18) hat Vf. zu zeigen versucht, dass die Formel $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$, welche er für das durch Addition von C_3H_6 + ClOH entstandene Propylenchlorhydrin gegeben hat, besser mit den Untersuchungen verschiedener Chemiker übereinstimmt als mit denen von HENRY. Er theilt in Folgendem einige Einzelheiten seiner Untersuchung über die Oxydation dieses Chlorhydrins mit, welche er nach den Veröffentlichungen von HENRY wieder aufzunehmen sich veranlasst gesehen hat. Das zur Untersuchung benutzte Chlorhydrin wurde nach einer Methode dargestellt, welche wenig von der früher benutzten (Ann. Chem. Pharm. **153**. 254) abwich. Er nahm diesmal eine concentrirtere unterchlorige Säure als früher. Ein Gemenge von 65 Thln. gelbem Quecksilberoxyd u. 35 Thln. zerstossenem Eis wurde mit Chlor gesättigt; um das überschüssige Chlor vollständig zur Absorption zu bringen, schüttelte man die Flüssigkeit mit einer neuen Menge Oxyd und filtrirte durch Asbest. Die so präparirte Säure absorbirt leicht Propylen, wenn man sie mit diesem Gase schüttelt. In der Regel wurde die Lösung in einen Kolben gebracht, welcher mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen war. Eine durch diesen Kork gehende Röhre tauchte in die Flüssigkeit, die andere kürzere war mit einem Hahne versehen und diente dazu, die Luft, welche sich in dem Apparate während der Operation ansammelte, hinauszulassen. Der gut abgekühlte Ballon war mit einem Gasometer verbunden, welcher Propylen enthielt. Nach der Sättigung der Säure wurde das Monochlorhydrin nach der früher beschriebenen Methode gereinigt. Man erhielt 75 Grm. reines Chlorhydrin, welches bei 125,8° bei gewöhnlichem Luftdrucke siedete. Durch Correction ergiebt sich der Siedep. 127,7°. Um das Chlorhydrin zu oxydiren, wurden 20—25 Grm. desselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali gemischt, wobei man etwas mehr des Oxydationsmittels anwandte, als der Gleichung $C_3H_7ClO + O = C_3H_5ClO + H_2O$ entspricht. Sobald sich die Flüssigkeit zu erhitzen beginnt, taucht man das Gefäss in Wasser, um eine zu rasche Reaction zu vermeiden. Während der ganzen Dauer der Oxydation entwickelt sich Kohlensäure. Sobald die Oxydation vollendet ist, trennt man die Mutterlauge von dem Oele, welches darauf schwimmt, durch Decantation. Zum Trocknen des Productes wandte Vf. zuerst geschmolzenes Kali an, allein der Körper erlitt dadurch, unter Bildung von Chlorkalium, Zersetzung. Bei der Destillation gehen die ersten Antheile unter 100° über, die grösste Menge aber zwischen 115—128°. Nach einigen fractionirten Destillationen erhielt man ein Product, welches bei 120,5—121,5° siedete. Die Analyse ergab 37,34 p. c. Chlor. Durch Destillation der Mutterlauge kann man noch eine beträchtliche Quantität desselben Körpers gewinnen. Vf. setzte die Destillation fort, bis das Destillat, mit schwefelsaurem Natron gesättigt, keine Oeltropfen mehr gab. Man sättigte hierauf Alles mit schwefelsaurem Natron, wodurch sich sämmtliches Oel abschied. Die Ana-

lyse des bei 120,5 bis 121,5° siedenden Antheiles gab sehr befriedigende Resultate, nämlich 37,95—38,03 p. c. Chlor; die Formel C_3H_5ClO verlangt 38,37 p. c. Der Körper bildet eine wenig ölige, in der Regel farblose Flüssigkeit, welche sich indess mitunter braun färbt wie das Monochloraceton; dies rührt wahrscheinlich von einigen Unreinigkeiten her. Der Geruch unterscheidet sich von dem des Monochloracetons gar nicht. Der Siedepunkt ist 120,5 bis 121,8, während das Monochloraceton bei 118—119° siedet. Diese Differenz erklärt sich leicht durch die Reaction des Körpers mit alkalischen Laugen, woraus sich ergiebt, dass er nicht völlig rein war. Es war unmöglich, ihn durch fractionirte Destillation vollständig von dem Chlorhydrin zu trennen. Um zu entscheiden, ob dieser Körper Monochlorpropylaldehyd (Henry) oder Monochloraceton, wie Vf. meint, ist, wurde das Verhalten desselben gegen Chlor mit dem des direct aus Aceton bereiteten Monochloracetons verglichen.* Mit mässig cönc. Kalilauge giebt Monochloraceton bekanntlich eine rothe Färbung: das obige Product verhielt sich ganz ebenso. Die Färbung bleibt längere Zeit bestehen, wenn das Alkali im Ueberschusse ist, und geht bei gelinder Temperaturerhöhung in Dunkelbraun über; wenn man aber Alkali hierzu vorsichtig fügt, so erhält man ölige gelbliche Tropfen, deren Geruch an Gaultheriaöl erinnert. Vf. bemerkte indess in dem Producte, welches er durch Oxydation erhalten hatte, noch einen anderen Geruch, ähnlich dem des Acetons. Derselbe rührte von Propylenoxyd her, das man isoliren konnte. Dieses hatte sich offenbar durch Einwirkung des Alkalis auf das Propylenchlorhydrin, welches in jenem Producte enthalten war, gebildet. Was die wässerige Flüssigkeit anbelangt, die durch Oxydation des Chlorhydrins entsteht, so enthält sie Essigsäure und vielleicht auch Ameisensäure. Die Oxydation des Propylenchlorhydrins geht unzweifelhaft in folgender Weise von Statten. Ein Theil des Chlorhydrins verwandelt sich in Monochloraceton, C_3H_5ClO, ein anderer bleibt unangegriffen, während das C_3H_5ClO sich theilweise weiter zu Kohlens., Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Ameisensäure (?) oxydirt. Das Verhalten des durch Oxydation gewonnenen C_3H_5ClO stimmt hiermit ganz überein. Es wurden zur Oxydation 4 Grm. des bei 120,5—121,5° siedenden Körpers verwendet. Entsprechend der Ansicht, nach welcher der fragliche Körper Monochlorpropylaldehyd ist, würden 3 Grm. Chromsäureanhydrid genügen, um jene 4 Grm. vollständig in eine entsprechende Säure zu verwandeln. Nun aber brauchte man zu dieser Oxydation nicht 3 Grm., sondern nahezu 8 Grm. Chromsäure. Während der ganzen Oxydationsdauer entwickelte sich Kohlensäure, und als die ölige Schicht völlig verschwunden war, liess sich in dem Destillate davon nur Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure nachweisen. Mit kohlens. Baryt gesättigt gab dasselbe eine Barytlösung, welche beim Sieden neutral blieb, ein Beweis, dass sich nicht monochlorpropions. Baryt gebildet hatte. Nach Umwandlung des Bariumsalzes in ein Silbersalz erhielt man nur Acetat und Chlorür. Diese Resultate gestatten nicht, das Propylenchlorhydrin als einen primären Alkohol, $CH_3.CHCl.CH_2OH$, anzusehen, welcher sich durch oxydirende Agentien zuerst in Chlorpropylaldehyd, $CH_3.CHCl.CHO$, und dann in Chlorpropionsäure, $CH_3.CHCl.CO_2H$, verwandeln würde. Die Reaction erfolgt offenbar nach den folgenden Gleichungen:

$$C_3H_7ClO + O = C_3H_5ClO + H_2O$$
$$C_3H_5ClO + O_2 = C_3H_4O_2 + CO_2 + HCl.$$

Rauchende Salpetersäure wirkt leicht auf das vom Chlorhydrin stammende Monochloraceton ein; es löst sich darin und selbst nach mehreren Tagen tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine wahrnehmbare Aenderung ein. Beim Erhitzen auf 100° aber beginnt die Reaction nach einiger Zeit. Sobald diese vollendet, wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, von den unlöslichen öligen Producten getrennt und über Aetzkalk eingedampft. Man erhielt Krystalle von Oxalsäure. Es ist schwer zu glauben, dass der Monochlorpropionaldehyd durch Chromsäure und Salpetersäure nicht leicht oxydirt werden sollte, da man weiss, dass sich der Acetaldehyd schon an der Luft oxydirt. (C. r. **81**. 776.)

3. Anorganische Chemie.

F. Sestini, Ueber die *Extraction des Schwefels*. Bei der Destillation des rohen Schwefels aus den Erzen in der Romagna beseitigt man sorgfältig den Gyps, weil dieser, wie sich

---

*Beide Körper geben mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat einen grauweissen Niederschlag; aber bei gelinder Erwärmung entsteht ein Metallspiegel. Gluts hat bemerkt, dass das Monochloraceton leicht auf Cyankaliumlösung reagirt und einen krystallinischen Körper, C_3H_5CyO, giebt. Vf. hat diesen Versuch wiederholt: Monochloraceton u. der obige Körper wurden mit einer kalt gesättigten Lösung von Cyankalium gemischt; bald trübten sich die Flüssigkeiten und Oeltröpfchen schieden sich unter Braunfärbung ab. Die Lösung wurde dann mit Aether erschöpft, welcher nach freiwilligem Verdampfen kleine weisse Nädelchen hinterliess, die von einer harzigen Masse durchtränkt waren. Es war nicht genug Substanz vorhanden, um die Krystalle zu reinigen und den Schmelzpunkt zu bestimmen.

die Arbeiter ausdrücken, „den Schwefel frisst". Vf. hat diesen Gegenstand untersucht. Wenn man in eine lange Glasröhre pulverisirten Schwefel und Gyps bringt und dieselben im Oelbade erhitzt, so schmilzt der Schwefel bei 115—120° und der Gyps schwimmt auf der Oberfläche. Erhält man das Gemenge 1 Stunde lang bei dieser Temperatur, so sieht man Wasserdämpfe entweichen, welche sich an den kälteren Theilen des Rohres condensiren. Wenn die Temperatur 130° übersteigt, so nimmt die Entwickelung von Wasserdampf derartig zu, dass ein förmliches Aufschäumen eintritt; zu gleicher Zeit beobachtet man den Geruch nach Schwefelwasserstoff. Bei 165° endlich hört die Dampfentwickelung auf, der Schwefel wird dick und verhindert das freie Entweichen der Wasserdämpfe. Nimmt man die Erhitzung des Schwefel- und Gypsgemenges in einem bedeckten Porcellantiegel vor u. steigert die Temperatur bis auf 450°, so entweicht schweflige Säure, und sobald aller Schwefel verdampft ist, findet man im Rückstande Schwefelcalcium. Hiernach ist die Wechselwirkung zwischen Schwefel und Gyps je nach der Temperatur verschieden: Bei 130° verliert der Gyps sein Krystallwasser und wird zu Anhydrit; bei 440° dagegen reducirt der Schwefel das Calciumsulphat zu Schwefelcalcium: $CaSO_4 + 2S = 2SO_2 + CaS$. Beide Erscheinungen treten jedenfalls immer ein, wenn man den Schwefel durch Destillation extrahirt, wie dies besonders in der Romagna gebräuchlich ist, wo man die Destillationsöfen doppioni nennt (weil jeder Ofen eine doppelte Reihe von Destillationsgefässen enthält). In den calcaroni dagegen, in welchen man den Schwefel nur ausschmilzt, kann die Reduction des Sulphates nicht eintreten, falls die Temperatur den Schmelzpunkt des Schwefels gar nicht oder nur wenig überschreitet. Da indess auch höhere Temperaturen erreicht werden, wie dies u. A. aus den stets vorhandenen Schwefelsublimaten in den calcaroni hervorgeht, so wirkt auch hier der Gyps in der angedeuteten Weise nachtheilig. Vf. hat ferner den Einfluss des kohlens. Kalkes auf die Ausbeute bei der Schwefelextraction studirt und gefunden, dass dieser womöglich noch nachtheiliger wirkt als der Gyps. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 490.)

I. Champion und **H. Pellet**, Ueber die *Zersetzung des Jod- und Chlorstickstoffes.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 447.)

G. Bong, Ueber eine *neue Klasse von Doppelcyaniden.* Wenn man nascirende Chlorsäure auf gelbes Blutlaugensalz einwirken lässt, so erhält man einen schwarzen krystallinischen Körper, welcher sich in Wasser zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit löst, in Alkohol aber fast unlöslich ist. In fester Form, sowie in Lösung ist er beständig. Mit Metallsalzen giebt seine Lösung mattgrüne Niederschläge. Salpetersäure wandelt ihn in Nitroprussidkalium um. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 268.)

G. Bong, Ueber einen *Purpurfarbstoff* durch *Einwirkung alkalischer Sulphide auf Nitroprusside.* Die schön rothe Lösung, welche beim Zusammenbringen von Schwefelalkalien mit Nitroprussidnatrium entsteht, giebt mit Zinksalzen einen rosafarbenen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist, sich aber bei 100° zersetzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 267.)

A. Mermet, Ueber einige *metallische Doppelsulphocarbonate.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 434; C.-Bl. 1875. 580.)

H. Lescoeur, Ueber *Lithiumacetat.* Eine Lösung von neutralem Lithiumacetat in Essigsäuremonohydrat hinterlässt bei freiwilliger Verdunstung Krystalle von Diacetat. Dieselben sind deliquescent, schmelzen bei 99° und zeigen das Phänomen der Ueberschmelzung. Rasch in einer Platinschale erhitzt, geben sie Dämpfe von Essigsäuremonohydrat, welche sich entzünden und mit schön rother Flamme brennen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 517.)

H. Lescoeur, Ueber *Lithiumdisulphat.* Wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Lithium in gewöhnlicher conc. Schwefelsäure krystallisiren lässt, so erhält man nur das Monosulphat. Das Disulphat dagegen wird erhalten, wenn man zur Lösung reines Schwefelsäuremonohydrat anwendet. Dazu eignet sich sehr gut der Rückstand, welchen man nach dem Abdestilliren des Schwefelsäureanhydrids aus rauchender Schwefelsäure erhält. Die Krystalle dieses Salzes sind zerfliesslich und schmelzen bei 120°. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 516.)

H. Lescoeur, Ueber das *Thalliumdiacetat.* Dieses Salz erhält man, wenn man eine Lösung von Thalliumacetat in Essigsäuremonohydrat freiwillig verdunsten lässt. Es fluorescirt in einer trocknen Atmosphäre, schmilzt bei etwa 64° u. zeigt das Phänomen der Ueberschmelzung. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 516.)

A. Atterberg, Ueber einige *Ferrocyanverbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 358.)

A. Atterberg, Ueber einige *Beryllverbindungen.* Vf. beschreibt verschiedene Doppelcyanüre des Eisens mit dem Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadin, Niob, Tantal, Titan, Zinn, Tellur, Antimon und Wismuth. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 355.)

G. Bong, *Oxydirende Eigenschaften der Ferrocyanide.* Das Kaliumeisencyanid besitzt sehr oxydirende Eigenschaften, besonders bei Gegenwart von Alkalien. Vf. hat gefunden, dass die eigentlichen metallischen Ferrocyanide eine noch grössere Oxydations-

fähigkeit besitzen. Nimmt man an, dass diese Wirkung auf einer Abscheidung von Cyan beruht, durch welches das Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzt wird, so muss sich zu gleicher Zeit Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium oder endlich ein unlösliches metallisches Cyanid bilden. Man begreift leicht, dass die Abscheidung eines unlöslichen indifferenten Körpers, wie das letztgenannte ist, weit weniger die oxydirenden Wirkungen des Ferrocyanides beeinträchtigen wird als ein reducirender und leicht löslicher Körper, wie das Cyankalium oder wie die Cyanwasserstoffsäure. Die Oxydationsfähigkeit der metallischen Ferrocyanide lässt sich leicht mit Hülfe geeigneter Reductionsmittel, die bei der Oxydation Farbstoffe bilden, zur Anschauung bringen, z. B. mit Anilin. Die Oxydation vollendet sich in wenig Secunden unter Entstehung von Anilinschwarz, Esmeraldin, Braun, Orange etc., je nach dem angewendeten Ferrocyanid und je nach den Umständen, unter denen man arbeitet. Unter den Ferrocyaniden besitzen besonders die des Zinks, Kupfers und Quecksilbers ein sehr ausgezeichnetes Oxydationsvermögen; sie erzeugen im Momente und bei gewöhnlicher Temperatur Anilinschwarz. Alle metallischen Ferrocyanide bringen übrigens in der Wärme dieselbe Wirkung hervor. Behandelt man die entstandenen Niederschläge successive mit einem Alkali und einer Säure, so kann man den Farbstoff im reinen Zustande daraus extrahiren. — Noch in anderer Weise lässt sich die grosse Oxydationsfähigkeit der Ferrocyanide darthun, nämlich durch die Einwirkung des Eisenferrocyanides auf organische Körper. Dieses Doppelsalz ist in der braunen Lösung enthalten, welche man durch Mischen einer Lösung von Kaliumeisencyanid u. einem löslichen Eisenoxydsalz erhält. Schwache Reductionsmittel, wie z. B. Zucker und Alkohol, bringen bei gewöhnlicher Temperatur nur einen braunen Niederschlag hervor. Ein grüner Niederschlag dagegen, welcher alle Eigenschaften des grünen Cyanids von Pelouze besitzt, entsteht sofort durch Einwirkung jener Lösung auf gewisse animalische Gewebe, z. B. Seide, Wolle und etwas langsamer auf Oele, Gummi, Stärke, Ameisensäure und Harnsäure. Energischere Reductionsmittel. z. B. Cyanwasserstoffsäure, Gerbsäure u. andere adstringirende Substanzen, sowie Anilin erzeugen Berlinerblau in einigen Secunden; Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Gelatine, Baumwolle bringen die gleiche Wirkung hervor, allein dieselbe hört bald auf, was anzudeuten scheint, dass sie nur von fremden beigemischten Substanzen herrührt; hierdurch wäre ein Mittel zur Erkennung der Reinheit jener Stoffe gegeben, selbstverständlich müssen starke Reductionsmittel, wie Sulphite u. Sulphüre, augenblicklich einen Niederschlag von Berlinerblau erzeugen. (Bul. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 265.)

4. Organische Chemie.

Lorin, Studien über die *polyatomigen Alkohole*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 436; C.-Bl. 1875. 597.)

C. Friedel, Ueber eine *Verbindung von Methyloxyd und Chlorwasserstoff*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 241.)

Silva, Einwirkung der *Jodwasserstoffsäure auf die gemischten Aether*. Vf. hat vor Kurzem (C.-Bl. 1875. 611) gezeigt, dass die gemischten Aether der Reihe $C_nH_{2n+1}OCH_3$ bei 0° durch Jodwasserstoffsäure glatt in Jodmethyl und den Alkohol $C_nH_{2n+1}OH$ zerfallen. Er hat jetzt seine Untersuchungen auf den Allylmethyläther $C_3H_5OCH_3$ ausgedehnt. Derselbe absorbirt zwischen 0 und 4° Jodwasserstoffsäure, Jod scheidet sich ab und es entsteht ein Gemenge von Methyljodür und Isopropyljodür. Diese Spaltung kann nicht nach der Gleichung

$$C_nH_{2n+1}O.CH_3 + HJ = CH_3J + C_nH_{2n+1}OH$$

Statt finden, welche Vf. für die Reaction der gemischten Aether im Allgemeinen früher aufgestellt hatte. Denn es müsste dann Allylalkohol auftreten, was nicht der Fall ist. Bei der Temperatur des Versuches setzen sich sowohl der Allylalkohol als auch das Allyljodür durch Jodwasserstoffsäure sofort in Isopropyljodür um. Vf. beschäftigt sich gegenwärtig mit dem Studium der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Verbindungen von der Formel $C_nH_{2n}XO.O.CH_3$ und $C_nH_{2n-1}XY.O.CH_3$. Zu diesem Zwecke hat er JCl auf Allylmethyläther $C_3H_5.O.CH_3$ einwirken lassen, wodurch jenes fixirt wird; Jodwasserstoff spaltet dann aus diesem Producte ebenfalls Methyljodür ab, und ausserdem entstehen noch nicht näher untersuchte Producte.

Die von Friedel neuerlich beschriebene Verbindung $CH_3Cl.O.CH_3$ giebt mit Jodwasserstoff ein Derivat, welches einfach gechlortes Methylacetat liefert. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 482.)

Lorin, Darstellung von *krystallisirbarer Ameisensäure*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 436; C.-Bl. 1875. 597.)

R. Engel und **G. Vilmain**, Ueber die *Dichte des Leucins*. Nach den Angaben der Lehrbücher ist das Leucin leichter als Wasser; trotzdem setzt es sich, sobald es krystallisirt, am Boden des Wassers ab. Allerdings bleibt Leucin, welches man in Wasser bringt, auf der Oberfläche schwimmen, aber dies rührt von anhängenden Luftbläschen her. Die Vff. haben die Dichte bestimmt und sich dabei zuerst des Aethers bedient, aber die Rasch-

heit, mit welcher diese Flüssigkeit verdunstet, verursachte Schwierigkeiten. Darauf haben sie absoluten Alkohol angewendet. Nach dem Einbringen der Substanz in das Pyknometer wurde dieses unter die Luftpumpe gebracht, um alle Spuren anhaftender Luft zu entfernen. Auf diese Weise wurde als Mittel von vier gut übereinstimmenden Bestimmungen bei 18° die Dichte gleich 1,293 gefunden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 279.)

P. Champion und **H. Pellet**, Ueber *Nitrostearinsäure*. Man bringt pulverförmige Stearinsäure in einen grossen Ueberschuss eines Gemenges von Schwefel und Salpetersäure, wobei man die Flüssigkeit gut abkühlt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit man häufig schüttelt, bringt man das Product in Wasser, schüttelt, filtrirt und wäscht so lange mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Auf solche Weise erhält man ein schwach gelbliches Pulver, welches man durch Alkohol reinigen kann. Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $C_{35}H_{35}O_4(NO)_4$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 449.)

P. Miquel, Ueber die *Sulphocyanüre der Säureradicale*. Wenn man ein Gemenge von 75 Thln. Acetylchlorür und 161 Thln. Bleisulphocyanür gelinde erwärmt, so entsteht Chlorblei und Acetylsulphocyanür. Man braucht die Temperatur nur bis zu 130° zu steigern, um reichliche Mengen des Sulphocyanates zu erhalten, welche bei 135° ganz ohne Zersetzung übergehen. — Die Destillation hört plötzlich auf und die Ausbeute entspricht fast genau der theoretischen Menge. Das Acetylsulphocyanür ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und farblos; es bräunt sich in Berührung mit Luft, während es sich langsam verändert. Sein Geschmack ist brennend, sein Geruch äusserst stechend; es greift die Augen heftig an; seine Dichte ist 1,151 bei 16°. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, durch Wasser wird es bei 100° rasch zersetzt. Die Analyse gab Zahlen, welche gut mit der Formel $(C_2H_2O)(CN)S$ stimmen. Wenn man statt des Acetylchlorürs Benzoylchlorür nimmt, so tritt die Reaction erst bei 150° ein. Das Bleichlorür, mit absolutem Aether erschöpft, tritt an dieses Lösungsmittel eine Flüssigkeit ab, welche man durch Abdampfen des Aethers gewinnt und welche bei der Analyse die Zusammensetzung des Benzoylsulphocyanates $(C_7H_5O)CNS$ ergab. Dasselbe kann bei gewöhnlichem Drucke nicht rectificirt werden. Es zerfällt dabei unter Entwickelung eines Gases, welches alle Eigenschaften des Kohlenoxysulphides besitzt; im Vacuum aber destillirt es zwischen 200 und 205° und liefert eine fast farblose, sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruche. Seine Dichte ist 1,197 bei 16°. Das Wasser wirkt in zweierlei Weise auf die eben beschriebenen Körper: Ein Theil nimmt Wasser auf unter Regeneration von Sulphocyanwasserstoffsäure und derjenigen Säure, von der das sauerstoffhaltige Radical derivirt, der andere Theil zersetzt sich in Kohlenstoffoxysulphür u. in Acetamid oder Benzamid. Diese letztere Reaction ist analog den von Schützenberger über das Cyanäthyl gemachten Beobachtungen. Vf. beabsichtigt diese Untersuchungen fortzusetzen. (C. r. **81**. 1209.)

P. Champion u. H. Pellet, Ueber *Nitrocitronensäure*. Man trocknet Citronensäure bis zur Beseitigung eines Moleküls Wasser und bringt sie in kleinen Portionen in ein Gemenge von Salpetersäure u. Schwefelsäure (rauchende farblose Salpetersäure 1 Thl., reine Schwefelsäure von 66° 2 Thle.). Die Citronensäure löst sich unter gelindem Erhitzen und nach einigen Tagen krystallisirt das Nitroproduct heraus. Man wäscht das Gemenge in überschüssigem Wasser unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und setzt frisch gefällten kohlens. Baryt bis zur Sättigung zu. Bei zu raschem Zusatze erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von Stickoxyd. Man trennt durch Filtration den schwefels. Baryt und zersetzt die Lösung durch kohlens. Kali oder Natron. Hierauf fügt man dreibasisches essigs. Blei hinzu, welches einen Niederschlag von nitrocitronens. Blei giebt. Diesen vertheilt man in Wasser, behandelt ihn mehrere Tage lang mit einem Strome von Schwefelwasserstoff, filtrirt u. dampft im Wasserbade bis zu mässiger Concentration ein. Man kann auch die von Schwefelsäure befreite Lösung durch Baryt sättigen u. erhält dann einen Niederschlag von nitrocitronens. Baryt und salpeters. Baryt, wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt war. Letzteres Salz wäscht man durch viel Wasser aus; der nitrocitronens. Baryt wird in Wasser suspendirt und durch die hinreichende Menge Schwefelsäure zersetzt. Das Kalium- und Natriumsalz der Säure erhält man in krystallisirtem Zustande, wenn man die freie Säure durch Kali- oder Natronlauge genau sättigt und im Wasserbade eindunstet. Die Nitrocitronensäure mit einer Lösung von kaustischem Baryt behandelt, giebt einen unlöslichen Niederschlag von nitrocitronens. Baryt, sobald der grössere Theil der Säure gesättigt ist. Die Nitrocitronensäure ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Mit wasserfreiem Alkohol und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt scheint sie den entsprechenden Aether zu geben. — Die Zusammensetzung des Blei- und Barytsalzes ist folgende: $C_{12}H_4(NO_4)O_{14}3Pb$ und $C_{12}H_4(NO_4)O_{14}3Ba$. Demnach hat die Säure selbst die Formel $C_{12}H_7(NO_4)O_{14}$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 448.)

P. Schützenberger, Untersuchungen über die *Constitution der Eiweisskörper*. (C. r. **81**. 1108; vgl. die früher gegebenen ausführl. Ber. in dies. Blatte.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Sestini und **J. del Torre**, Ueber die *Absorption des atmosphärischen Stickstoffes durch Schimmel.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 494.)

P. Duchartre, Einige Betrachtungen über die *Bildung des Zuckers in der Zuckerrübe.* (C. r. **81**. 1065.)

Boussingault, Pasteur, Berthelot machen hierzu Bemerkungen. (C. r. **81**. 1070. 1071. 1072.)

P. Truchot, Beobachtungen über die *Zusammensetzung der Ackererden aus der Auvergne.* Bedeutung der *Phosphorsäure für die Fruchtbarkeit des Bodens.* (C. r. **81**. 1027.)

R. Corenwinder, Ueber den *Einfluss des Abblattens der Runkelrüben auf den Zuckergehalt* derselben. (C. r. **81**. 1142.)

P. Grützner, Neue Untersuchungen über die *Bildung und Ausscheidung des Pepsins.* 1. Vf. giebt eine kritische und experimentelle Behandlung der Frage, ob das Pepsin während der Verdauung verbraucht wird. In Betreff der Kritik muss auf das Original verwiesen werden. Seine Versuche hat er in der Weise angestellt, dass relativ grosse Mengen von Salzsäure und Pepsin mit wechselnden Mengen Fibrin versetzt wurden: es zeigte sich dabei regelmässig, dass grössere Mengen von Fibrin mehr Zeit zur Lösung brauchen, wie kleinere; wenigstens gilt dies von nicht zu concentrirten Pepsinlösungen. In anderen Versuchen liess Vf. seine Pepsinlösungen verschieden lange auf Fibrin einwirken u. stellte dann den Gehalt der Flüssigkeit an Pepsin auf colorimetrischem Wege fest: es zeigte sich dabei regelmässig der Pepsingehalt um so geringer, je länger die Einwirkung der Flüssigkeit auf das Fibrin gedauert hatte. Daraus folgt also, dass Pepsin bei der Verdauung verbraucht wird.

2. Der Pepsingehalt des Magens in seinen verschiedenen physiologischen Zuständen. Schiff hat die Behauptung aufgestellt, dass gewisse Substanzen, z. B. Dextrin, bei Einbringung in den Magen oder directer Einführung ins Blut, im Stande sind, die Menge des Pepsins in der Magenschleimhaut ausserordentlich zu vermehren: die Magendrüsen mit Pepsin zu laden. Diese Angaben konnten von keiner Seite bestätigt werden. Vf. findet den Fehler, auf den die Angaben von Schiff zurückzuführen sind, darin, dass Schiff bei seinem Verfahren der Extraction der Schleimhaut mit (zu) kleinen Mengen schwach angesäuertem Wasser sehr wechselnde Mengen Pepsin in Lösung erhielt. Die Menge des unter diesen Bedingungen abgegebenen Pepsins steht in keinerlei Verhältniss zu der darin in der That enthaltenen Menge: gerade pepsinarme Schleimhäute scheinen ihr Pepsin leicht abzugeben. Ausserdem haben manche Substanzen, in's Blut eingeführt, die Eigenschaft, die Magenschleimhaut in der Weise zu verändern, dass sie ihr Pepsin leichter abgiebt. Dahin gehören nach Versuchen des Vf's. das Kochsalz und auch eine der Schiff'schen peptogenen Substanzen: das Dextrin. Man kann also bei Anwendung der von Schiff befolgten Methoden zu ähnlichen Resultaten wie dieser gelangen, jedoch sind die daraus gezogenen Schlussfolgerungen irrig.

Eigene Versuche des Vf's. über den Pepsingehalt unter verschiedenen physiologischen Zuständen. Zur Untersuchung wurde die abgespülte und dann von der Muscularis getrennte Mucosa auf Fliesspapier getrocknet. Beim Abbröckeln bleibt die Submucosa grösstentheils am Papier haften. Die Bröckel wurden zerkleinert und im Exsiccator aufbewahrt. Dieses Präparat wurde mit Glycerin extrahirt, darauf mit Salzsäure von 0,1 p. c. Der Glycerinauszug repräsentirt das freie Pepsin, der salzsaure das gebundene. Zur Anwendung kam stets 0,1 Grm. der getrockneten Mucosa, 8 C.-C. Glycerin bez. ebensoviel Salzsäure. Die Extraction mit Glycerin dauerte 8 Tage, die mit Salzsäure 20 Stunden. Von den so erhaltenen Extracten wurden 0,1 C.-C., oder, falls es sich um Pylorus-Extracte handelte, 0,5 C.-C. mit 15 C.-C. Salzsäure von 0,1 p. c. und Fibrin versetzt. Die mikroskopische Untersuchung der betreffenden Magenschleimhaut geschah nach Härtung in Alkohol; die Schnitte wurden meistens mit Carmin, Pikrocarmin oder Anilinblau gefärbt. Die Untersuchung erstreckt sich auf den Magen vom Hunde, Schweine, Kaninchen, Katze. Die erhaltenen Resultate sind folgende: 1. der Pepsingehalt der Magenschleimhaut ist ein wechselnder, 2. er ändert sich mit der verschiedenen Beschaffenheit der Hauptzellen. Sind diese hell und gross, so enthalten sie viel Pepsin; sind sie geschrumpft und getrübt, wenig; eine mittlere Grösse und Trübung entspricht auch einem mittleren Pepsingehalte. 3. Was für die Hauptzellen des Fundus gilt, gilt ebenso auch für die Drüsenzellen des Pylorus; grosse helle Zellen bedeuten reichen Gehalt von Pepsin etc. 4. Die Trübung der Hauptzellen ist Kennzeichen für die Pepsinabsänderung, Hellwerden und namentlich Vergrösserung für Pepsinbereitung. Was die Abhängigkeit der Pepsinbildung von der Nahrungsaufnahme betrifft, so ergiebt sich bei Hunden für den Pylorustheil Folgendes: der Pepsingehalt steigt von dem Moment der Nahrungsaufnahme bis gegen die 9. Stunde, sinkt dann langsam bis zur 30., steigt wieder sehr langsam bis zur 40. u. hält sich dann auf dieser Höhe. Der Fundus giebt bei Einführung von Nahrungsmitteln nach längerem Fasten sehr rasch eine grosse

Menge Pepsin ab bis etwa zur 9. Stunde. Um diese Zeit fällt also der Minimalgehalt des Fundus mit dem Maximalgehalte des Pylorus zusammen. Von diesem Zeitpunkte an steigt sein Gehalt etwa bis zur 30. Stunde nach der Nahrungsaufnahme und hält sich auf dieser Höhe noch 15—20 Stunden. Dauert das Fasten länger (60—70 Stunden), so tritt eine spontane Secretion ein, der Pepsingehalt des Fundus sinkt. Aehnlich sind die Verhältnisse bei Katzen, nur dass die erste Periode statt 9 etwa 18 Stunden dauert — und nicht viel abweichend auch bei Schweinen. Bei Kaninchen sind in Folge der fortdauerndea Anfüllung des Magens die Stadien der Secretion nicht deutlich ausgesprochen.

3. *Versuche über die Betheiligung der Chloride an der Pepsinabsonderung.* Wenn man einen abgewaschenen Pylorus mit Glycerin extrahirt, erhält man gewöhnlich ein sehr schwaches Extract; behandelt man den Pylorus mit Kochsalzlösung, so ist der Auszug sehr viel wirksamer. Das Kochsalz spaltet also eine Verbindung, in der sich das Pepsin im Pylorus befindet. Wenn das Kochsalz auch im Organismus diese Wirkung hat, müssen pepsinreiche Schleimhäute reicher an Kochsalz sein. In einer Reihe von Versuchen zeigte sich in der That der Kochsalzgehalt der getrockneten Schleimhaut schwankend von 0,62—1,5 p. c. und die hohen Gehalte fielen zusammen mit vergrösserten und hellen Hauptzellen, die reichlich Pepsin enthielten. Spritzt man einem hungernden Hunde reichlich Kochsalz (10 Grm.) in die Venen, so scheidet er das Pepsin schneller aus, so dass 1 Stunde nach Beginn des Versuches die Schleimhaut immer dünner ist, als bei dem Controlthier. Diese Beobachtung stimmt mit der Braun's über die Steigerung der Secretion durch NaCl überein. (Nach einem Referate von Salkowski Med. C.-Bl. **13**. 895.)

7. Analytische Chemie.

P. Champion und **H. Pellet**, Weiteres über den Gebrauch der *Fehling'schen Flüssigkeit.* Vgl. C.-Bl. 1875. 119. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 444.)

Arm. Gautier, Ueber die *Bestimmung von Arsen in animalischen Substanzen.* Ausführl. Ber. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 250; C.-Bl. 1875. 646.)

A. Mermet, *Reactionen zur Unterscheidung der Sulphocarbonate mit der Base* MS von denen mit der Base MS_3. Nachdem Gélis (C.-Bl. 1875. 595) die Existenz dieser beiden Reihen von Sulphocarbonaten nachgewiesen hat, empfiehlt Vf. eine ammoniakalische Nickellösung zur Unterscheidung derselben, welche er schon als Reagens auf Sulphocarbonate überhaupt in Anwendung gebracht hat (C.-Bl. 1875. 599). Dasselbe giebt mit den gewöhnlichen Sulphocarbonaten mit der Base MS eine weinrothe, dagegen mit einem Disulphür eine braune Färbung. Wenn man aber die beiden Lösungen (die des Nickels und des Sulphocarbonates) in concentrirterem Zustande anwendet und das Sulphocarbonat in überschüssige ammoniakalische Nickellösung giebt, so sind die Resultate folgende: Das Sulphocarbonat eines Monosulphides giebt einen violetten Niederschlag und das Sulphocarbonat eines Disulphides einen braungelben Niederschlag. Diese sind in überschüssigem alkalischen Sulphocarbonat löslich. In vielen Fällen gestattet schon die Färbung der Flüssigkeiten die Unterscheidung beider Arten von Salzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 434.)

E. H. Bartley, *Bestimmung des Antimons im Letternmetall.* Die in kleine Stücke zerschnittene Legirung wird mit Salpetersäure vollständig zersetzt und der Ueberschuss von Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt; dann wird gelbes Schwefelammonium in beträchtlichem Ueberschusse hinzugefügt und damit digerirt, bis das Antimon gelöst ist. Nun wird filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Bleisulphid oder Bleisulphat gewogen. Die Schwefelammoniumlösung des Antimons wird mit Salzsäure so lange digerirt, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben u. die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden ist; dann wird filtrirt, der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Silberlösung keine Trübung mehr hervorbringt, und getrocknet. Der Niederschlag wird dann so vollständig wie möglich von dem Filter in ein Becherglas gebracht. Das Filter bringt man wieder auf den Trichter, durchlöchert es und wäscht mit Brom aus, indem man Sorge trägt, jeden Theil des Papiers damit zu befeuchten, bedeckt den Trichter mit einem Uhrglase, lässt einige Minuten stehen und spült das Filter ein oder zweimal mit Wasser ab. Das Brom und die Waschwässer lässt man in das Becherglas zu dem Niederschlage fliessen. Diese Operationen sind gewöhnlich genügend, um den Niederschlag von dem Filter zu bringen; um aber allem Verluste vorzubeugen, ist es gut, das Filter in eine Abdampfschale zu bringen und damit in Wasser zu digeriren, bis die die Farbe des Broms von dem Papiere verschwunden ist; dann wird das Filter entfernt, das Waschwasser bis auf einen kleinen Rest verdunstet, in einem grossen Porzellantiegel mit überschüssiger Salpetersäure zur vollständigen Trockene eingedampft und mit einem Krystall von salpetersaurem Ammonium erhitzt, um alle organische Substanz zu zerstören. Der Inhalt des Becherglases wird mit wenig ganz chlorfreier Salpetersäure mässig erwärmt, bis die Antimonsäure rein weiss ist. Die Zersetzung geht gewöhnlich sehr heftig vor sich; man bedeckt daher das Becherglas mit einem Uhrglase. Wenn sich nach der Behandlung mit Salpetersäure Schwefel ausscheiden sollte, so füge man noch etwas Brom hinzu. End-

lich giebt man den ganzen Inhalt des Becherglases in den Porcellantiegel, verdampft zur Trockene, glüht und wiegt als Sb_2O_4. Diese letzte Verdampfung kann über freiem Feuer geschehen, da der Inhalt des Tiegels nicht spritzt. Natürlich müssen reducirende Gase fern gehalten werden. Diese Antimonbestimmung nimmt weniger Zeit in Anspruch und giebt genauere Resultate als eine der anderen Methoden. (Amer. Chem. 1875. 496; Pol. J. 218. 270.)

G. Beng, *Anwendung des Ferrocyankaliums in der Analyse.* Das Ferrocyankalium eignet sich wegen der Leichtigkeit, mit der es durch Chlor in Ferridcyankalium umgewandelt werden kann, zu chlorometrischen Messungen besser als die arsenige Säure. Man wendet zu diesem Zwecke eine Normallösung an, welche 37,765 Grm. des Salzes (eine Menge, welche 1 Lit. Chlor entspricht) im Lit. gelöst enthält. Hiervon nimmt man 10 C.-C., verdünnt dieselben mit Wasser, säuert sie mit Chlorwasserstoff an, färbt mit einigen Tropfen Indigo und setzt die Chlorlösung zu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden und in die braune des Ferridcyankaliums übergegangen ist. Die so erhaltenen Resultate sind glatt und übereinstimmend; der Grad der Verdünnung und der Acidität der Flüssigkeit übt keinerlei Einfluss aus. Die Probe ist leichter auszuführen als die mit arseniger Säure, weil die Normallösung durch einfache Auflösung des Salzes in Wasser erhalten wird. — Umgekehrt lässt sich auch die Bestimmung des Kaliumeisencyanürs mittels einer titrirten Chlorlösung mit derselben Leichtigkeit ausführen. Da das gelbe Blutlaugensalz ein neutraler Körper ist, so kann er auch noch andere vortheilhafte Anwendungen bei acidimetrischen Bestimmungen finden, sei es als Reductions- sei es als Fällungsmittel. So lässt sich dieses Salz benutzen, um die gesammte Alkalinität einer chlorhaltigen Flüssigkeit, z. B. eau de Javelle, zu bestimmen. Man setzt letzterer eine überschüssige Menge der Salzlösung und darauf eine bekannte Menge Säure hinzu, wonach man die überschüssige Säure wie gewöhnlich mittels kaustischen Natrons bestimmt. Um das Ende der Reaction zu erkennen, färbt man die Flüssigkeit blau durch Hinzufügung einer Spur von Eisenchlorid; das Blau geht in Braun über, sobald die Sättigung erreicht ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 264.)

8. Technische Chemie.

Saóc, Ueber die *Brodbereitung* in den Vereinigten Staaten und die *Wirkung des Hopfens als Ferment.* In den Verein. Staaten benutzt man bei der Brodbäckerei keinen Sauerteig und erzielt dennoch ein ganz vortreffliches Gebäck. Vf. hat sich um das Verfahren näher bekümmert und beschreibt dasselbe wie folgt. Die Brodbildung theilt sich in zwei Phasen: Die Darstellung des Fermentes und die Bereitung des Teiges. Um jenes zu erzeugen, erhitzt man eine Hand voll frischen Hopfens und 1 Lit. Wasser und seiht die Abkochung durch. In grossen Bäckereien wird letztere dann mit dem Mehle gemischt, welches man in Teig verwandeln will. Sie genügt für 5 Kgrm. Mehl, welches man dann mit einer angemessenen Menge warmen Wasser zusammenknetet. In den Haushaltungen wird die Hopfenabkockung mit soviel Maismehl oder Kartoffelstärke gemischt, dass man einen dicken Teig erhält; diesen trocknet man bei gelinder Wärme im Ofen, zerreibt ihn und bewahrt ihn in Papierbeuteln auf, welche man an der Decke eines trockenen Zimmers aufhängt. Um das Brod zu bereiten, nimmt man eine Hand voll dieses Fermentes, vertheilt dasselbe in Wasser und mischt es mit 5 Händen voll Mehl zu einem Teig. Diesen bringt man in tiefe steinerne Gefässe, welche man des Abends in ein warmes Zimmer setzt. Der Teig beginnt unmittelbar zu gähren, bläht sich sehr auf und steigt hoch in dem Topfe hervor. Am anderen Morgen setzt man noch 5 Kgrm. Mehl, eine angemessene Menge Salz und Wasser hinzu, um den Teig fertig zu machen. Je mehr Wasser man nimmt, desto mehr geht das Brod auf; in diesem Falle aber ist der Teig so flüssig, dass man ihn in Blechformen giessen muss, welche man nur halb anfüllen darf, da sich das Brod beim Backen immer noch sehr stark aufbläht. — Die Brodbildung durch Hopfen unterscheidet sich also von der durch Sauerteig vornehmlich dadurch, dass die Gährung unmittelbar beginnt, was entschiedene Vortheile gewährt; sonst ist aber die Wirkung ganz die gleiche. In den Zapfen des Hopfens muss also ein Alkoholferment enthalten sein, welches noch energischer wirkt als die Bierhefe. Dasselbe ist löslich in Wasser und verliert merkwürdiger Weise seine Wirksamkeit durch Siedehitze nicht. Man nimmt gewöhnlich an, dass bei der Bierbrauerei der Hopfen eine gährungshemmende Wirkung ausübt, indem er durch seinen Gehalt an Gerbstoff u. ätherischem Oele die Eiweissubstanzen fällt. Nach des Vf's. Meinung aber ist die Wirkung gerade die umgekehrte, indem der Hopfen die vollständige Umwandlung des Zuckers in Alkohol beschleunige, welch letzterer dann das aus dem Kleber entstandene Ferment fälle. (C. r. 81. 1130.)

E. Fremy, Ueber das *Läutern des Glasflusses.* Das Läutern hat bekanntlich den Zweck, das Glas homogen zu machen und die in dem Flusse enthaltenen Gasbläschen möglichst zu beseitigen. Die Natur jener Gase, welche das Glas fehlerhaft machen, war bis jetzt nicht genau bekannt. Nach des Vf's. Beobachtungen rühren sie von der Einwirkung

reducirender Körper auf das Natriumsulphat her, welches in der Glasmasse im Ueberflusse vorhanden ist. Die Reaction der Kieselsäure auf ein Gemenge von Natriumsulphat und Kohle kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$SiO_2 + SO_2,NaO + C = SiO_2,NaO + CO + SO_2$$
$$SiO_2 + SN_2,NaO + C_2 = SiO_2,NaO + 3CO + S.$$

Man kann aber die Glasbildung noch auf eine andere Weise erklären, unter der Annahme, dass ein Theil des Natrons der Glasmasse von der Einwirkung des Natriumsulphates auf Schwefelnatrium bei Gegenwart von Kieselsäure herrührt. Vf. erläutert dies durch folgende Formeln:

$$SO_2,NaO + C_4 = 4CO + SNa$$
$$SNa + SO_2,NaO + SiO_2 = SiO_2,2NaO + SO_2 + S.$$

Dass eine solche Reaction wirklich Statt findet, hat Vf. durch den Versuch bewiesen, indem er Natriumsilicat durch Calcination eines Gemenges von Schwefelnatrium, Natriumsulphat und Kieselsäure erzeugt; er hat sogar durch Auffangen der dabei entweichenden Gase gefunden, dass der Schwefel und die schweflige Säure in der That in den durch die obige Formel ausgedrückten Verhältnissen auftreten. Die Einwirkung des Sulphürs auf das Natriumsulphat bei Gegenwart von Kieselsäure kommt den alkalischen Sulphüren nicht allein zu, sie ist auch den Sulphüren der Alkalierdmetalle eigen. In der That vermochte Vf. auf leichte Weise Glas zu erzeugen, indem er in einem Tiegel ein Gemenge von Natriumsulphat, Kieselsäure und Sodarückständen, welche bekanntlich der Hauptsache nach aus Schwefelcalcium bestehen, schmolz. Hierbei tritt folgende Reaction ein:

$$SCa + SO_2,NaO + SiO_2 = SiO_2,NaO,CaO + SO_2 + S.$$

Da sowohl das Natriumsilicat $SiO_2,2NaO$ als auch das Schwefelnatrium SNa energische Flussmittel sind, so erleichtern sie die Glasbildung bedeutend. Wenn nun bei der Glasfabrication ein festes oder gasförmiges Reductionsmittel das Sulphat, welches in der Glasmasse im Ueberschusse vorhanden ist, in Sulphür verwandelt, so beginnt die Masse zu „arbeiten". Vf. erklärt dies durch die Einwirkung des Sulphürs auf das Sulphat, wobei sich Gase entwickeln, die, wenn man die Masse jetzt verarbeitet, in dem Glase bleiben und dasselbe fehlerhaft machen. Um zu einer vollständigen Läuterung zu gelangen, muss man daher, nachdem die Glasbildung vollendet ist, soviel als möglich die Einwirkung reducirender Körper auf das noch vorhandene Natriumsulphat vermeiden oder besser noch den Ueberschuss des letzteren zerstören, ohne eine Gasentwickelung zu veranlassen. — Gleichwohl ist während des Schmelzens ein Ueberschuss von Natriumsulphat nützlich, denn das Glas wird nur unter dieser Bedingung weiss und schmelzbar. Spuren von Schwefelnatrium machen es gelb. Das Vorhandensein von etwas Natriumsulphat in der Glasschmelze ist also eine Garantie für die Abwesenheit von Schwefelnatrium, weil beide Körper sich gegenseitig zerstören. Gegen das Ende der Operation aber muss das Natriumsulphat vollständig verschwinden. Die Geschicklichkeit des Arbeiters wird also darin bestehen, während der Glasbildung überschüssiges Natriumsulphat zu erhalten u. im Momente des Läuterns diesen Ueberschuss zu zerstören, ohne die Entstehung von Sulphür zuzulassen. (C. r. **81**. 1154.)

Ueber die Constitution der Phosphate,

von

BERTHELOT und LOUGUININE.

In dieser Arbeit besprechen die Vff. zunächst die Bildung des unlöslichen phosphorsauren Bariums; daran knüpft sich eine alkalimetrische Untersuchung der Phosphorsäure; endlich versuchen sie die reciproken Verdrängungen und Theilungen einer alkalischen Base zwischen Phosphorsäure einerseits und Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure andererseits zu erklären.

1. *Phosphorsäure und Baryt.*

PO_3H_3 (1 Aeq. 6 L.)	+ $^1/_2$BaO (1 Aeq. 6 Lit.)	bei 14,5°	+ 7,54	Flüssigk. ein wenig trübe
„	+ BaO	„	+15,27	Flüssigkeit trübe
„	+ 2BaO	„	+28,05	Reichlicher Niederschlag
„	+ 3BaO	„	+38,94	„
„	+ 4BaO	„	+44,62	„

Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass man die saure Flüssigkeit gleich auf einmal mit der alkalischen mischte. Bei $^1/_2$ und 1 BaO entstehen saure und lösliche Salze, welche aber durch Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, unter Entstehung basischer Salze. Man bemerkt, dass auch noch über das dritte Aequivalent Baryt hinaus eine Wärmeentwickelung Statt findet. Dieselbe war geringer, wenn man die Barytlösung successive hinzufügte. Nachdem 3 BaO auf PO_8H_3 gewirkt hatten, setzte man hinzu

1 BaO und erhielt nur	+1,55
ein 2. BaO und erhielt nur	—0,03

Unter diesen verschiedenen Bedingungen entstehen Bariumphosphate, deren Zusammensetzung sich sowohl bezüglich des Wassergehaltes als auch der Menge der Base ändert, wie sogleich gezeigt werden wird.

2. *Sättigungsgrenze zwischen der Phosphorsäure und den Basen.*

Baryt. — Setzt man tropfenweise, aber ziemlich rasch, titrirtes Barytwasser zu einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure (1 Aeq. = 17 L.), welche aus einem bekannten Gewichte krystallisirter Phosphorsäure bereitet ist, so ändert sich die Farbe des Lackmus erst, wenn man 2 BaO für PO_8H_3 verbraucht hat; in diesem Falle ist übrigens fast die ganze Menge der Phosphorsäure gefällt. Verfährt man in umgekehrter Weise, indem man die Säure zur alkalischen Flüssigkeit setzt, so entspricht die Grenze (die übrigens hier etwas schwieriger zu beobachten ist) einem Werthe, der nahe bei 2,11 Aeq. BaO liegt. Das Dibariumphosphat bildet sich also bei Gegenwart eines Ueberschusses von Säure wie Base.

Nach längerer Berührung mit der alkalischen Lösung nimmt die Phosphorsäure übrigens bis 3 Aeq. und selbst mehr davon auf. Mischt man zwei Lösungen, von denen die eine PO_8H_3 und die andere 3,6 BaO enthält und filtrirt sogleich, so ändert sich der Titer der filtrirten Flüssigkeit in dem Maasse, als sie durchläuft. Im Anfange entspricht er 2,67, gegen das Ende 2,98 und im Mittel 2,85 Aeq. Baryt.

Lässt man die saure und die alkalische Lösung, letztere in grossem Ueberschusse, 24 Stunden lang miteinander gemischt in einem geschlossenen Gefässe stehen, so entspricht die durch PO_8H_3 gefällte Barytmenge 3,45 Aequivalenten.

Strontian und Kalk. — Mit Strontian wurden dieselben Resultate erhalten. Strontianwasser tropfenweise zur vorigen Phosphorsäurelösung gesetzt, bläut das Lackmus ungefähr bei 1,7 SrO.

Mit Kalkwasser, einer viel verdünnteren Lösung, tritt die Bläuung bei 1,2 CaO ein, doch vollendet sie sich erst bei etwa 1,7 CaO.

Durch Präcipitation nach 24 Stunden werden durch 1 Aeq. PO_8H_3 3,52 SrO u. 3,5, selbst 3,7 CaO gefällt.

Bleioxyd. — Die Reaction des wasserfreien fein gepulverten Bleioxydes auf Phosphorsäure zeigt ebenfalls Anomalien. Selbst beim Erhitzen auf 150° gelingt es nicht, die theoretischen 3 Aeq. Wasser zu verdrängen: es entstehen hygroskopische Salze, welche aus der Atmosphäre einen beträchtlichen Theil des Wassers wieder aufnehmen. Erst bei Rothglühhitze beträgt der Wasserverlust 27,7 p. c. der krystallisirten Säure unter Entstehung eines unveränderlichen Salzes.

Natron. — Setzt man Natron tropfenweise zu einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure, bis das Lackmus blau wird, so ist die Sättigungsgrenze schwer zu erkennen und variirt etwas mit der Verdünnung. Für PO_8H_3 scheint sie nahe bei $1^1/_2$ NaO zu liegen, ähnlich wie bei Strontian und Kalk.

Aehnliche Grenzwerthe wurden gefunden, indem man gewöhnliches Natriumphosphat, dessen Reaction alkalisch ist, durch Chlorwasserstoffsäure sättigt: PO_8Na_2H verlangt 0,76 Aeq. HCl. Wird Phosphorsäure zur Sättigung dieses Salzes gewonnen, so erhält man das Grenzverhältniss PO_8H_3 : 1,22 NaO.

Das zweite Aequivalent Natron in dem gewöhnlichen Phosphate ist daher nicht

wie bei den eigentlichen basischen Salzen (Sulphate, Oxalate, Tartrate etc.) in demselben Grade gesättigt wie das erstere.

Ammoniak. — Hier wurden dieselben Resultate erhalten. Obgleich die Aenderungen der Lackmusfarbe noch weniger gut zu erkennen sind, so scheint doch die Grenze zwischen 1,23 und 1,45 Aeq. NH_3 zu liegen.

3. *Einwirkung von Säuren auf alkalische Phosphate.*

Zur Controle der obigen Resultate haben die Vff. die Wärmetönungen gemessen, welche bei der Einwirkung der Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Essigsäure auf die drei Natriumphosphate auftreten; man wendete hierzu nur einbasische Säuren an, um die Complication durch saure Salze, z. B. durch Disulphate, zu vermeiden.

a. *Trinatriumphosphat,* PO_3Na_3 (1 Aeq. oder 164 Grm. = 6 Lit.):

$+^1/_2$ HCl	(1 Aeq. 2 L.) bei 13°	+3,24	$+^1/_2NO_6H$	bei 15°	+3,34	$+^1/_2C_4H_4O_4$	bei 14,5°	+3,09
+ HCl	„	+6,15	+ NO_6H	„	+6,03	$C_4H_4O_4$	„	+5,50
$+1^1/_2$ HCl	„	+7,05	$+1^1/_2NO_6H$	„	+6,82	$+1^1/_2C_4H_4O_4$	„	+6,12
+3 Hl	„	+7,04	+3 NO_6H	„	+6,64	+3 $C_4H_4O_4$	„	+6,66
+6 HCl	„	+6,60	$+6NO_6H$	„	+6,23	$+6C_4H_4O_4$	„	+6,68

Wenn man erwähnt, dass das dritte Aequivalent NaO bei seiner Verbindung mit Phosphorsäure eine Wärmetönung von +7,3 giebt, so erkennt man, dass dasselbe durch Chlorwasserstoff-, Salpeter- und selbst durch Essigsäure vollständig abgeschieden wird; es wird sogar schon durch das erste Aequivalent dieser Säuren beinahe vollständig abgeschieden; denn diese Zersetzung müsste nach der Rechnung entwickeln 13,8—7,3 = 6,5 mit den beiden ersten Säuren und 13,3—7,3 = 6,0 mit der Essigsäure. $^1/_2$ Aeq. der zugesetzten Säure nimmt nahezu die Hälfte weg.

Diese Beobachtungen sind im Einklange mit der wohlbekannten Einwirkung der Kohlensäure auf das Trinatriumphosphat, welches davon zersetzt wird. Sie stimmen ebenso mit den Beobachtungen überein, welche die Vff. über die zersetzende Wirkung des Wassers auf jenes Salz gemacht haben.

b. *Dinatriumphosphat,* PO_3Na_2H (1 Aeq. = 4 Lit.):

$+^1/_2$ HCl	(1 Aeq. 2 L.) bei 22°	+0,58	$+^1/_2NO_6H$	bei 14°	+0,77	$+^1/_2C_4H_4O_4$	bei 15°	+0,45
+1 HCl	„ „	+1,19	+1 NO_6H	„	+1,52	+1 $C_4H_4O_4$	„	+0,87
+2 HCl	„ bei 22°	+0,02	+2 NO_6H	„	+0,47	+2 $C_4H_4O_4$	„	+0,95
	bei 16°	+0,58	+4 NO_6H	„	+0,16	+4 $C_4H_4O_4$	„	+0,91
+4 HCl	„ bei 22°	+0,27						

Die beiden ersten Zahlen für Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Essigsäure zeigen an, dass das zweite Aequivalent Natron in einer der zugesetzten Säure proportionalen Menge und bei Anwendung von 1 Aeq. fast total verdrängt ist. Darüber hinaus verhalten sich aber alle drei Säuren indifferent. Mit Essigsäure scheint keine weitere Wirkung Statt zu finden, mit Salzsäure u. Salpetersäure dagegen setzt sich die Reaction fort. Die Zahlen für 2 HCl und $2NO_6H$ weisen auf eine weit fortgeschrittene Theilung und die für 4 HCl und $4NO_6H$ auf eine vollständige Verdrängung hin. Zu beachten ist übrigens, dass die Bildung saurer Phosphate bei diesen Reactionen sicherlich eine Rolle spielt.

In allen Fällen erscheint das zweite Aequivalent Natron aus dem Dinatriumphosphate leicht durch Säuren vertretbar. Dieses Resultat stimmt mit den alkalimetrischen Messungen, sowie mit den Versuchen von Fernet über die Absorption der Kohlensäure durch gewöhnliches Natriumphosphat überein. Es steht ferner im Einklange mit den Untersuchungen über die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen von Setschenow, welcher auf ganz anderem Wege zu denselben Schlussfolgerungen gekommen ist wie Berthelot. Denn die Zunahme der absorbirten Kohlensäure geht parallel mit der Gegenwart von freiem Alkali in den Flüssigkeiten, allein sie misst dessen Menge nach Berthelot's Ansicht nicht ganz genau, weil die Kohlensäure als ein neuer Component hinzutritt und die Bedingungen des ur-

sprünglichen Gleichgewichtes zwischen dem Wasser und dem gelösten Salze modificirt.

c. *Mononatrium- und Heminatriumphosphat.*

$[PO_3H_3 + NaO]$ (1 Aeq. = 8 Lit.)	+ HCl (1 Aeq.=2 Lit.) bei 17°	—0,97
„ „	+ $C_4H_4O_4$ „ „	—0,025
$[PO_3H_3 + {}^1/_2 NaO$ (1 Aeq.=7 Lit.)	+ ${}^1/_2$ HCl (1 Aeq.=2 L.) „	—0,36
„ „	+ ${}^1/_2 C_4H_4O_4$ „ „	+0,004

Nach diesen Zahlen wird das erste Aequivalent Natron fast vollständig durch HCl verdrängt, d. h. die Phosphorsäure tritt nur in geringer Menge mit der Chlorwasserstoffsäure in Gleichgewicht; diese Menge entspricht ohne Zweifel der Menge der sauren Phosphate, welche bei der vorhandenen Wassermenge Bestand haben. Die Essigsäure im Gegentheile verdrängt das erste Aequivalent des Natrons von der Phosphorsäure nicht in wahrnehmbarer Weise. Umgekehrt wirkt die gelöste Phosphorsäure auf Chlornatrium nicht merklich ein.

PO_3H_3 (1 Aeq. = 6 Lit.)	+ NaCl (1 Aeq. = 2 Lit.) bei 13°	+0,12
„ „	+ 2 NaCl „	+0,14

während sie aus dem Acetate das eine Aequivalent Natron fast ganz verdrängt

PO_3H_3 (1 Aeq.=6 Lit.)	+ $C_4H_3NaO_4$ (1 Aeq.=2 Lit.) bei 13°	+1,46
„	+ $2C_4H_3NaO_4$ „	+0,81
„	+ $3C_4H_3NaO_4$ „	+0,12

Die Reaction zu gleichen Aequivalenten weist auf eine beinahe vollständige Verdrängung (14,7—13,3=1,4) hin. Für 2 NaO indess tritt eine Theilung ein, wie man aus der Wirkung eines Ueberschusses von Natriumacetat erkennt: mit 3 NaO ist die Wärmetönung beinahe Null, wie es der Fall sein muss, wenn zugleich Dinatriumphosphat (entwickelnd 13,1 × 2) und Natriumacetat (entwickelnd 13,3) entstehen, gemischt mit ein wenig Mononatriumphosphat (entwickelnd 14,7) und freier Essigsäure.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass die Phosphorsäure keine dreibasische Säure, wenigstens keine solche wie die Citronensäure ist, weil das dritte Aequivalent einer löslichen Base schon durch sehr schwache Einwirkungen u. selbst durch blosse Verdünnung abgeschieden wird. Ist die Base Ammoniak, so verbindet sich nicht einmal ein drittes Aequivalent mit der Säure, oder wenn dies etwa eintritt, so spaltet sie sich im Laufe der Zeit von selbst wieder.

Die Phosphorsäure ist aber auch keine zweibasische Säure, wenigstens keine solche wie die Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure. Denn das zweite Aequivalent der Base wird nicht vollständig durch die Phosphorsäure neutralisirt, wie aus den alkalimetrischen Beobachtungen hervorgeht, und ist übrigens durch Chlorwasserstoff- und Salpetersäure vollständig und durch Essigsäure theilweise abscheidbar. Kurz, die drei Aequivalente Basen in den normalen Phosphaten sind in verschiedenem Grade mit der Säure verbunden.

Hierzu kommt, dass diese Säure auch noch die Fähigkeit besitzt, mehr als drei Aequivalente Base zu fixiren, wie sich aus den mit den alkalischen Erden erhaltenen Resultaten ergiebt.

Wenn man hiernach die Phosphorsäure in der Weise charakterisiren wollte, wie dies in der organischen Chemie geschieht, so wäre es passend, sie als eine einbasische Säure mit gemischter Function zu bezeichnen. Diese Auffassung stünde auch in Einklang mit den Analogien, welche der Phosphor und der Stickstoff im Uebrigen zeigen, indem die Salpetersäure bestimmt einbasisch ist.

$NO_6M \ldots PO_6M + 2\,MO$ und selbst $PO_6M + 2\,MO + n\,MO$;

diese Analogien erstrecken sich auch auf das Chlor und das Jod, deren Oxydationsreihe parallel der des Stickstoffes ist: ClO_6M und JO_6M. Ebenso liefert die Ueberchlorsäure einbasische Salze ClO_8M, während ihr Analoges, die Ueberjodsäure, 1 bis 4 Aeq. Base aufnehmen kann:

$$JO_8M;\ JO_8M + MO;\ JO_8M + 4MO;$$

Auffassungen, welche den älteren Ideen über die Constitution der Salze entsprechen. Man kann sich, wie gesagt, von diesen Verschiedenheiten auf Grund der Theorie der gemischten Functionen Rechenschaft geben, welche auf dem Gebiete der organischen Chemie entwickelt worden ist. Uebrigens hat man sich zu hüten, allzu sehr nach Analogien zwischen den organischen Säuren, denen der Kohlenstoff einen eigenthümlichen Charakter verleiht, und den mineralischen Säuren, welche wegen der Verschiedenartigkeit ihrer Elemente, Phosphor, Stickstoff und Chlor immerhin gewisse Besonderheiten besitzen müssen, zu suchen. (C. r. 81. 1072.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Untersuchung der Flecke auf Spermagehalt; von H. Hager. Von einem Arzte wurden dem Vf. zwei Stücke Zeug mit Flecken übersendet, um sie auf ihr Herkommen zu untersuchen. Der eine Fleck auf einem grossen Stück Shirting sei mit A, der andere kleinere auf Leinwand mit B bezeichnet. Da Vf. sich aus einem vor 10 Jahren zu Demmin vorgekommenen Unzuchtsfalle ein Stück Leinwand mit Spermaflecken reservirt hatte, so unterzog er auch dieses einer vergleichenden Untersuchung. Es sei mit C bezeichnet.

Der Fleck A hat allenfalls die Farbe eines Spermafleckes, aber sonst nichts, was ihn als Spermafleck verrathen hätte. Auch die mikroskopische Prüfung ergab dafür keine genügenden Anhaltspunkte. Allerdings liessen sich kleine Körperchen, den Köpfen der Spermatozoën ähnlich, wahrnehmen, das charakteristische Schwänzchen war aber nicht aufzufinden. In Jodwasser getaucht, färbte sich das Zeug dunkelblau, der Fleck blieb aber ungefärbt und bedeckte das Zeug auch so dick, dass die darunter liegende Appretur vom Jodwasser nicht berührt wurde. Die animalische Natur des Fleckens ergab sich einigermaassen daraus, dass er sowohl mit Natroncarbonatlösung, als auch mit Aetzkalilauge in einem Reagircylinder befeuchtet Spuren Ammon entwickelte, sowie mit wässeriger Pikrinsäurelösung übergossen und dann in Wasser ausgespült gelb gefärbt blieb. Es wurde nun ein Stück Zeug mit ca. 1 Thaler grossem Fleck in ein reines Opodeldokgläschen gegeben, mit etwas Wasser befeuchtet, das Gefäss dicht verkorkt zunächst über Nacht bei Zimmertemperatur, am anderen Tage einige Stunden an einem Orte von ca. 25° C. gestellt und nach dieser Zeit durch den Geruch geprüft. Es hatte sich der eigenthümliche spermatische Geruch eingefunden. Dass die mikroskopische Prüfung so wenig Anhaltspunkte ergab, findet vielleicht in einer Waschung, einem Ausspülen oder Befahren mit einem Bügeleisen eine Erklärung. Da in dieser Beziehung keine Mittheilungen gemacht waren, so konnte auch nur die grösste Wahrscheinlichkeit eines Spermafleckes bekundet werden.

Der Fleck B liess unter dem Mikroskope die Köpfchen der Spermatozoën, sogar einige mit ihren Schwänzchen deutlich wahrnehmen. Im Uebrigen zeigte er in Betreff seines Randes, seiner Grösse, seiner Beschaffenheit beim Befühlen mit den Fingern das Charakteristische eines Spermafleckes. Mit Natroncarbonat und Aetzlauge getränkt gab er Spuren Ammon und in Pikrinsäurelösung getaucht und mit Wasser ausgespült, blieb er gelb gefärbt. Dagegen liess sich aus ihm der Spermageruch nicht genügend erkennbar entwickeln. Dieser Fleck musste als ein Spermafleck älteren Datums erklärt werden.

Der Fleck C., circa 11 Jahre alt und seit jener Zeit in einer Pappschachtel aufbewahrt, liess unter dem Mikroskope die Spermatozoënköpfchen in Menge wahrnehmen, aber nur einige sehr wenige Köpfchen mit daran hängenden, wenn auch verkürzten Schwänzchen. Mit Natroncarbonat, Aetzkalilauge und Pikrinsäure verhielt er sich wie Spermafleck, nur mit Wasser angefeuchtet etc. war der Spermageruch nicht daraus zu entwickeln.

Zweck dieser Mittheilung ist die Wahrnehmung, dass nach längerer Zeit aus einem Spermafleck der spermatische Geruch sich nicht mehr deutlich entwickelt, dass aber ein 11 Jahre alter Fleck unter dem Mikroskope noch Spermatozoëtrümmer wahrnehmen lässt. (Pharm. C.-H. 46. 387.)

Analytische und toxikologische Untersuchung über die Carbolsäure, von E. Jacquemin. Charakteristisch für die Carbolsäure ist die Blaufärbung mit Eisenoxydsalzen. Vf. ermittelte eine Reaction, welche auf der leichten Ueberführung von Carbolsäure in erythrocarbolsaures Natron, ein blaues Salz von grosser Färbekraft, beruht. Setzt man nämlich zur Carbolsäure ein

gleiches Gewicht Anilin und sodann unterchlorigsaures Natron, so bildet sich erythrocarbolsaures Natron, welches die Flüssigkeit tief blau färbt. Durch Säuren geht die blaue Farbe in Roth über, indem die Erythrocarbolsäure frei wird, und Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her. Man erhält dasselbe Resultat mit Chlorkalk, doch nicht so rein, weil gleichzeitig ein Niederschlag entsteht. Das nöthige unterchlorigsaure Natron erhält man durch Fällung einer Chlorkalklösung mit Sodalösung und Filtriren.

Diese Reaction ist ungemein empfindlich. Setzt man zu 2 Liter Wasser 1 Tropfen Carbolsäure und 1 Tropfen Anilin, so tritt nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron nach einer Minute noch eine Bläuung ein, welche nach einer oder zwei Stunden so zugenommen hat, dass man nach Zusatz von weiteren 2 Litern Wasser die Färbung noch deutlich wahrnehmen kann.

Will man Carbolsäure im Blute nachweisen, so setzt man zu 100 Grm. Blut eine Mischung von 2 Grm. Schwefelsäure und 98 Grm. Wasser. Ist das Blut bereits geronnen, so zertheilt man es unter Zufügung von etwas Sand mit dem sauren Wasser. Nach einer Stunde colire man ab, lasse absitzen und giesse ab. Das Decantat vermische man mit dem gleichen Volumen 90 proc. Weingeist und filtrire. Sind etwa 30 Grm. filtrirt, so sättige man diese mit kohlensaurem Natron, füge mittels eines Glasstabes einen Bruchtheil eines Tropfens Anilin und dann unterchlorigsaures Natron hinzu. Es tritt zuerst eine gelbe Farbe auf, die bald in Grün u. schliesslich in Grünblau übergeht, selbst wenn in einem Cubikcentimeter nur ein 25 Milliontel Grm. enthalten ist.

Will man ganze Organe, wie Herz, Lunge, Leber etc., auf Carbolsäure untersuchen, so zerkleinert man etwa 100 Grm. möglichst gut, reibt sie mit Sand zusammen und verfährt wie oben.

Um Harn auf Carbolsäure zu prüfen, vermischt man 200 Grm. mit einer Mischung von 4 Grm. Schwefelsäure u. 16 Grm Wasser, lässt bei 50° etwa 1 Stunde lang stehen, setzt nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Weingeist hinzu, filtrirt nach einiger Zeit, und verfährt weiter, wie oben.

Zur Ermittelung von Carbolsäure in der Milch erwärmt man 200 Grm. Milch nach Zusatz von 4 Grm. Schwefelsäure und 16 Grm. Wasser so lange bis nahe zum Kochen, bis aller Käse abgeschieden ist, filtrirt nach dem Erkalten, vermischt mit Weingeist etc. (Pharm. Ztschr. f. Russland; Pharm. Centralh. **46.** 385.)

Technische Notizen.

Wann ist eine Waare als verfälscht zu betrachten? Die Verfälschung der Lebensmittel sowohl als auch der Droguen hat in England nachgerade solche Dimensionen angenommen, dass sich die Regierung genöthigt sah, energische Maassregeln dagegen zu ergreifen. Vor Allem wurden öffentliche Chemiker (public analysts) angestellt, mit der Aufgabe, Lebensmittel u. Droguen zu untersuchen und vorkommende Verfälschungen zur Anzeige zu bringen. Diese öffentlichen Chemiker haben zur Förderung ihrer Wirksamkeit u. zur Wahrung ihrer Standesinteressen einen Verein gegründet, dessen erste Aufgabe es natürlich sein musste, ein Einverständniss darüber zu erzielen, in welchem Falle eine Waare als verfälscht zu betrachten sei. Mit der Bearbeitung dieser Frage wurde eine besondere Commission betraut, deren Vorschläge in einer Sitzung des Vereins mitgetheilt, discutirt und schliesslich mit einigen unwesentlichen Aenderungen angenommen wurden. Auf diese Weise kam nach der Mittheil. d. Chem. News (durch Ztschr. f. analyt. Chemie) folgende „Definition einer verfälschten Waare" zu Stande, deren Mittheilung von Interesse sein wird.

Eine Waare ist als verfälscht zu betrachten:

A. Im Falle ein Nahrungsmittel oder Getränk vorliegt:

1. Wenn sie einen Bestandtheil enthält, welcher der Gesundheit des Menschen nachtheilig sein kann.

2. Wenn sie eine Substanz enthält, welche ihr Gewicht, ihr Volum oder ihre Stärke merklich erhöht oder ihr einen scheinbaren Werth verleiht, es sei denn, dass die Anwesenheit dieser Substanz durch das Einsammeln oder die Darstellung der Waare nothwendiger Weise bedingt ist, oder dass dieselbe zur Conservirung nöthig ist, oder dass ihre Anwesenheit beim Verkaufe angegeben wird.

3. Wenn ein Hauptbestandtheil ganz oder theilweise fehlt, es sei denn, dass das Fehlen desselben beim Verkaufe angegeben wird.

4. Wenn sie nachgemacht ist oder unter dem Namen einer anderen Waare verkauft wird.

B. Im Falle es sich um eine Drogue handelt:

1. Wenn sie unter einem in der britischen Pharmacopoea enthaltenen Namen zu medicinischen Zwecken verkauft wird und in Bezug auf Stärke und Reinheit den Anforderungen des genannten Werkes nicht entspricht.

2. Wenn sie unter einem nicht in der britischen Pharmacopoea enthaltenen Namen verkauft wird und eine wesentlich andere Beschaffenheit besitzt, als sie in anerkannten Werken über Pharmakognosie beschrieben ist oder, als sie der Bezeichnung entspricht, unter der sie verkauft wird.

Bezüglich einiger Waaren sind Grenzwerthe hinsichtlich des Gehaltes festgestellt worden, nämlich:

Milch soll nicht unter 9,0 Gewichtsprocente an festen Bestandtheilen mit Ausnahme des Fettes und nicht weniger als 2,5 p. c. Butterfett enthalten.

Abgerahmte Milch soll nicht weniger als 9,0 Gewichtsprocente an festen Bestandtheilen mit Ausnahme des Fettes enthalten.

Butter soll nicht weniger als 80,0 p. c. Butterfett enthalten.

Thee soll nicht mehr als 8,0 p. c. Mineralbestandtheile, berechnet auf den bei 100° C. getrockneten Thee enthalten und davon sollen wenigstens 3,0 p. c. in Wasser löslich sein. Der Thee, in dem Zustande, in welchem er verkauft wird, soll wenigstens 30,0 p. c. Extract liefern.

Cacao soll wenigstens 20 p. c. Cacao-Butter enthalten.

Essig soll nicht weniger als 3,0 p. c. Essigsäure enthalten. (D. Ind.-Bl. **12**, 457.)

Ueber Asbest-Industrie in Amerika. Die Widerstandsfähigkeit des Asbestes gegen starke Hitze ist seit langen Zeiten bekannt, aber dennoch sind, obgleich zahlreiche Versuche gemacht wurden, dieses Material zu praktischen Zwecken zu verarbeiten, doch erst in den letzten 25 Jahren eigentliche Erfolge damit erzielt worden. Diese verdanken wir, heisst es im Amerik. Artizan, der Ausdauer amerikanischer Erfinder. Innerhalb des genannten Zeitraumes machte man die Entdeckung, dass Asbest mittels eines geeigneten Cements über Dampfkessel und Röhre befestigt, eines der besten Einhüllungsmittel zur Verhinderung der Wärmeausstrahlung giebt, während es gleichzeitig auf lange Zeit hin den Wirkungen der Hitze Widerstand leistet. Auch als Material zum Dachdecken hat es sich sehr praktisch erwiesen. Als Einhüllungsmittel für Kessel und Röhren übertrifft Asbest jedes andere Material (vielleicht mit Ausnahme der Glaswolle). Er ist fest, unverbrennbar und so elastisch, dass er durch Ausdehnung und Zusammenziehen nicht springt. Er ist ferner leicht zu verarbeiten und giebt einen festen, glatten, unzerstörbaren Ueberzug von elegantem Aussehen, der jede Wärmeausstrahlung verhindert. Amerika besitzt eine ganze Anzahl Etablissements, welche ausschliesslich Asbestverpackungen fabriciren und für Dampfkessel und Röhren verwenden, aber keine derselben kann, weder an Umfang noch an Vortrefflichkeit der gelieferten Waaren mit der Asbestos Packting Company, Nr. 316—322 Front Street, New-York concurriren, deren Ruf sich auf den Besitz bedeutender Asbestwerke in Virginia, und ein, nur von ihr gekanntes Fabricationsverfahren, gründet. Sie liefert pro Tag an 300 Fässer Asbestcement und beschäftigt eine grosse Anzahl Arbeiter, deren Thätigkeit ausschliesslich darin besteht, den Asbestfilz anzulegen, und die gewöhnlich zur Ausführung dieser Arbeit nach den Orten geschickt werden, von wo die Bestellungen eingegangen. Der ungeheuere Verbrauch dieses Cementes ist kaum glaublich, wenn man bedenkt, vor wie kurzer Zeit diese Erfindung erst praktisch gemacht ist, und es ist vorauszusehen, dass die Nachfrage sich in dem Maasse steigern wird, als die Vorzüge dieses Materiales allgemeiner bekannt werden. In den meisten namhaften Fabriken, in Wasserwerken, auf Schiffen etc. sind bereits alle Kessel und Röhren mit Asbestfilz bezogen. Ein grosser Vorzug des Materiales liegt darin, dass die Arbeit ausgeführt werden kann, auch wenn die Kessel heiss und im Gebrauche sind, und es kommt oft vor, dass Schiffe während der Fahrt damit versehen werden. Gewöhnlich wird ein dreifacher Ueberzug, der eine Stärke von $1^1/_2$ Zoll hat, angelegt, der nach Beendigung der Arbeit eine harte glatte Fläche, die wie ein feiner Bewurf aussieht, bildet. Den feuerfesten Filz, welcher in Verbindung mit dem Cemente verarbeitet wird, fabricirt dieselbe Gesellschaft in einer Zweigfabrik in New-Jersey. (Ind.-Bl. **13**, 4.)

Die Danziger Wasserleitungs-, Canalisations- und Rieselanlagen und darauf bezügliche chemische Analysen, von O. Helm. Danzig bietet, wie Reichardt zu dieser Abhandlung bemerkt, auf dem Festlande das erste Beispiel der praktisch durchgeführten Canalisation mit Berieselung und gilt in dieser Hinsicht als Muster; Berlin folgt eben nach. „Bei meiner im vorigen Jahre und Ende des Sommers ausgeführten Besichtigung habe ich mich überzeugt, dass das Rieselwasser sofort u. ohne jede Belästigung der Geruchsorgane auf den Sandfeldern der Dünen verbraucht wird und die üppige, fast tropisch zu nennende Vegetation der berieselten Felder, gegenüber dem fast ohne jede Vegetation daliegenden, nicht berieselten Dünensande nebenan gab genügend Zeugniss von der Wirkung und dem Verbrauche der Pflanzennährstoffe im Canalwasser. Hohe Getreidehaufen bewiesen die reiche Ernte davon, Taback, Riesenmais, Salatrüben, Futterrüben, Kraut, Gemüse aller Art, untermischt hier und da mit Blumen, standen in vollster Pracht. Wo Wiesenbau sich mehr empfiehlt, wird gewiss auch hier der gleiche Erfolg erzielt werden und es kommt nur darauf an, dass nach der Grösse der Stadt und der Masse des Canalwassers die genügende Feldfläche geboten wird. Sehr werthvoll ist ferner die Beobachtung von Helm, wie das frische Canalwasser wohl Ammoniak aber keine Salpetersäure enthält, bei längerer Berührung mit der Luft sich letztere jedoch erzeugt unter Verschwinden des Ammoniaks; es ist dies ein Bild und ein Beweis für die Vorgänge im lockeren Boden. Diese Art der Entfernung und Verwerthung der Abfallstoffe ist sicher überall ausführbar, wird aber der Kostspieligkeit wegen — hinsichtlich der Anlage und Erhaltung — wohl eine nothwendige Einrichtung der grossen Städte werden u. bleiben. (Arch. Pharm. [3] **7**. 513. 530.)

Folgender Aufruf ist von dem unterzeichneten Comité erlassen worden:

Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London.

Am 1. April d. J. wird in London unter den Auspicien einer von der englischen Regierung eingesetzten Commission eine Ausstellung wissenschaftlicher Apparate eröffnet. Da die Wissenschaft ein Gemeingut aller Nationen ist, so wird auch die Ausstellung der Hülfsmittel, durch welche sie gefördert wird, eine internationale sein.

Die Ziele, welche die englische Commission bei der Organisation dieser Ausstellung verfolgt, sind auch in Deutschland als erstrebenswerth anerkannt worden, und es hat sich, um zur Betheiligung an diesem Unternehmen in unserem Vaterlande nach Kräften anzuregen, in den ersten Tagen dieses Monats auf besondere Veranlassung I. K. u. K. Hoheiten des Kronprinzen und der Kronprinzessin des deutschen Reiches in Berlin ein Comité gebildet, welches von der englischen Commission mit der Sammlung und Sichtung ausstellungswürdiger Gegenstände betraut worden ist.

Nach dem englischen Ausstellungsprogramme sind alle Instrumente u. Apparate zur Annahme geeignet, welche wissenschaftlichen Zwecken im Allgemeinen dienen, also entweder bei der Anstellung wissenschaftlicher Untersuchungen verwerthet werden oder den Aufgaben des Unterrichtes zu Hülfe kommen.

Ebenso erwünscht sind alle Gegenstände, welche den Fortschritt der Wissenschaft oder ihre Anwendung auf die Künste und Gewerbe zur Anschauung bringen; ferner sämmtliche Apparate, die ein besonderes Interesse besitzen, sei es der Forscher wegen, welche sich ihrer bedienten, sei es wegen der Untersuchungen, deren Ausführung sie ermöglichten. Apparate von historischer Bedeutung würden der Ausstellung zu besonderer Zierde gereichen.

Die genaueren Grenzen der Ausstellung sind aus dem englischen Programme ersichtlich.

Modelle, Zeichnungen und Photographien sollen in allen Fällen, in welchen die Originalapparate nicht eingesendet werden können, ebenfalls aufgenommen werden,

Die Apparate können, wenn sie sich dazu eignen, so zusammengestellt werden, wie sie in typischen Untersuchungen zur Anwendung kommen. Endlich wird man, soweit dies ausführbar ist, Sorge tragen, die Handhabung der verschiedenen Apparate durch Versuche zu veranschaulichen.

Die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London unterscheidet sich wesentlich von allen früheren Ausstellungen, insofern bei derselben die rein commerciellen Interessen zurücktreten gegenüber der höheren Aufgabe, die Kenntniss der wissenschaftlichen Methoden in weitesten Kreisen zu verbreiten. Um dieser Aufgabe in ihrem ganzen Umfange gerecht zu werden, übernimmt die englische Regierung (Science and Art Department) alle Kosten der Verpackung, sowie auch der Hin- und Rücksendung sämmtlicher Gegenstände, welche ihr anvertraut werden.

Deutsches Comité
für die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London.

A. W. Hofmann,
Vorsitzender.

Beyrich. du Bois-Reymond. Dove. Foerster. Hagen. Halske. Hauchecorne. Helmholtz. Kiepert. G. Kirchhoff. Kronecker. Martius. von Morosowicz. Neumayer. Reuleaux. Schellbach. Siemens. Virchow. Vogel. Websky.

Anmeldungen zur Ausstellung, sowie Anfragen, die Betheiligung an derselben betreffend, sind an den Secretair des deutschen Comité's Hrn. Dr. Rud. Biedermann, 34—36 Georgenstrasse, Berl. NW., zu richten.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

№ 4. **Chemisches** 26. Januar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Nachweisung von Blut in gerichtlichen Fällen, von E. Reichardt. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Mendelejeff, Ueber die *Temperatur der höheren Schichten der Atmosphäre.* (C. r. 81. 1182.)

H. Lescoeur, Ueber eine *drehende Bewegung*, welche *gewisse Salze auf der Oberfläche des Wassers* veranlassen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 270.)

P. Riess, Beitrag zur Kenntniss der *schwachen elektrischen Funken.* (Pogg. Ann. 156. 378.)

W. Beetz, Ueber die *Volta'sche Polarisation des Aluminiums.* (Pogg. Ann. 156. 456.)

E. Durrwell, *Einwirkung des Lichtes auf eine gemischte Lösung von Jodkalium und Zucker.* Eine solche Lösung wird im Lichte gelb. Präparirt man im Dunkeln Streifen von Stärkepapier, welche mit dieser Lösung getränkt sind, und exponirt sie dem Lichte unter einem photographischen Negative, so erhält man ein Positiv. Durch Auswaschen in viel Wasser fixirt man. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 450.)

A. Ettinghausen, Studien über den *elektroskopischen Stimmgabelapparat.* (Pogg. Ann. 156. 387.)

3. Anorganische Chemie.

Hillebrand und **Norton**, Ueber *metallisches Cer, Lanthan und Didym.* (Pogg. Ann. 156. 466.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber *krystallisirtes Bormangan* und über die Rolle, welche das *Mangan bei der Metallurgie des Eisens* spielt. Das Mangan verbindet sich leichter als Eisen mit Bor; während man zur Herstellung von Boreisen krystallisirtes Bor anwenden muss, genügt es, Borsäure in einem Kohletiegel mit Kohlenstoffmangan, Mn_3C, zu schmelzen, um Bormangan in kleinen grauvioletten Krystallen zu erhalten. Die Analyse derselben zeigt, dass diese eine bestimmte Verbindung von 1 Aeq. Bor und 1 Aeq. Mangan sind. Die Formel ist daher MnBo. Das krystallisirte Bormangan, wenn es frei von überschüssigem Mangan ist, löst sich in Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff; durch Chlorwasserstoffgas wird es bei Rothglühhitze nur wenig angegriffen; es zersetzt das Wasser erst bei 100°. Durch alkalische Lösungen wird es bei einer etwas niedrigeren Temperatur angegriffen. Feuchtes Quecksilberchlorid giebt in wenigen Minuten Manganchlorür, Borsäure und Chlorwasserstoffsäure. Cyanquecksilber greift die Verbindung ebenfalls bei Gegenwart von Wasser an.

Verbindungswärme des Bormangans und der verschiedenen Boreisenverbindungen. — Die Vff. haben in einer früheren Untersuchung (C.-Bl. 1875. 401. 609) dargethan, dass der Kohlenstoff und das Silicium mit Mangan sehr bestimmte chemische Verbindungen bilden, während dieselben Metalloide sich mit dem Eisen nur bei hoher Temperatur vereinigen u. weit weniger beständige Verbindungen geben. Es war daher von einem gewissen Interesse zu sehen, ob das Bor, welches man gewöhnlich mit dem Kohlenstoffe und Silicium in eine

Gruppe stellt, in seinen Verbindungen mit dem Eisen und dem Mangan Differenzen ähnlicher Art zeigt. Das Bormangan mit 28 p. c. Bor (MnBo) entwickelt 1697 Cal. per Grm., wenn man es durch feuchtes Quecksilberchlorid zersetzt, während seine Elemente im freien Zustande 4184 Cal.* geben. Die Differenz von 2487 Cal. entspricht der Wärme, welche durch die Verbindung der beiden Elemente entwickelt wird; sie beträgt mehr als die Hälfte der überhaupt disponiblen Wärme. Was die Borverbindungen des Eisens anlangt, dargestellt aus krystallisirtem Bor und Eisen, so gab ein erstes Product, welches noch etwas hämmerbar war und 11 p. c. Bor enthielt, 1206 Cal.; die berechnete Wärme, entwickelt durch die freien Elemente, beträgt 1722 Cal. Die Differenz von 517 Cal. ist schon beträchtlich. Ein anderes krystallinisches, nicht mehr hämmerbares, sondern brüchiges Product mit 23 p. c. Bor gab 1486 Cal., während die berechnete Wärmemenge 3097 Cal. beträgt. Hier sind also 1611 Cal. im Augenblicke der Verbindung verloren, d. h. ungefähr die Hälfte der überhaupt disponiblen Wärme. Es folgt hieraus, dass das Eisen sowohl wie das Mangan mit dem Bor bestimmte chemische Verbindungen giebt, bei deren Entstehung Wärme absorbirt wird. Eine ähnliche Differenz in dem Verhalten des Bors zu Eisen und Mangan, wie solche für Kohlenstoff und Silicium beobachtet wurde, existirt also hier nicht.

Verbindungswärme der Schwefel- und Phosphorverbindungen des Eisens und Mangans. Aehnliche Verschiedenheiten und Analogien wurden auch für die Verbindung des Schwefels und Phosphors mit den beiden Metallen beobachtet. Man weiss, dass kleine Mengen Schwefel oder Phosphor, mit dem Eisen verbunden, demselben seinen metallischen Glanz nicht rauben, dass aber die Hämmerbarkeit u. Zähigkeit bedeutend alterirt werden. Diese schwefelhaltigen und phosphorhaltigen Eisen, welche man weder als Sulphüre noch als Phosphüre betrachten kann, verhalten sich in thermischer Beziehung ganz verschieden. Zwei Schwefeleisen, das eine mit 1,8 und das andere mit 5,4 p. c. Schwefel, feucht mit Quecksilberchlorid behandelt, entwickelten per Grm. 810 und 840 Cal.; nun giebt das in diesen Proben enthaltene Eisen für sich 810 und 780 Cal. Das Metall mit 1,8 p. c. Schwefel, welcher Gehalt in metallurgischer Beziehung schon sehr bedeutend ist, besitzt daher genau dieselbe Chlorirungswärme als reines Eisen, während das andere mit 5,4 p. c. Schwefel mehr Wärme entwickelt als letzteres. Die phosphorhaltigen Eisen aber verhalten sich ganz anders. Denn als man zwei Phosphoreisen, von denen das eine 5 und das andere 10 p. c. Phosphor enthielt, mit Quecksilberchlorid behandelte, erhielt man 790, resp. 480 Cal. per Gramm. Die durch Oxydation des Phosphors entwickelte, obgleich beträchtliche Wärme maskirt hier also den Wärmeverlust nicht. Man kann daher schliessen, dass sich das Phosphoreisen mit einer grossen Wärmeentwickelung bildet und dass es mithin eine beständige chemische Verbindung ist. Das Schwefeleisen ist mit dem Siliciumeisen zu vergleichen, dessen Bildung fast ohne Wärmeentwickelung erfolgt. Man weiss übrigens, dass der Schwefel viel leichter aus dem Eisen zu eliminiren ist als der Phosphor. Was die schwefelhaltigen und phosphorhaltigen Mangane betrifft, welche aus Kohlenstoffmangan dargestellt sind, so werden sie durch feuchtes Quecksilberchlorid nur schwer angegriffen, ein Zeichen, dass ihre Bildung unter grosser Wärmeentwickelung erfolgt und dass sie beständigere Verbindungen sind als die entsprechenden Eisenverbindungen.

Rolle des Mangans in der Metallurgie. — Die Resultate dieser und der früheren Untersuchung über das thermische Verhalten der Eisen- und Manganverbindungen legen den Gedanken nahe, dass das bei der Behandlung unreinen Eisens benutzte Mangan mit den fremden Substanzen Verbindungen giebt, welche in der Metallmasse gelöst und vertheilt sind und die Reinigung dadurch erleichtern, dass sie den zu eliminirenden Elementen die den entsprechenden Manganverbindungen eigene Oxydabilität ertheilen. Dies ist jedenfalls oft der Fall; aber das Mangan spielt auch noch eine andere einfachere Rolle, nämlich insofern es zugleich als Reductionsmittel des Eisenoxydes wirkt. Denn bei verschiedenen metallurgischen Operationen verlangt die Elimination des Schwefels und des Phosphors, wenn sie weit genug getrieben wird, eine lange fortgesetzte Oxydation, wobei dann ein Eisen entsteht, welches Eisenoxyd enthält. Durch Hinzufügung von Eisenmangan, welches, wie die Vff. gezeigt haben (C.-Bl. 1875. 402) immer sehr kohlenstoffreich ist, wird dem Eisen zugleich der nöthige Kohlenstoff ertheilt und unter Wärmeentwickelung das Eisenoxyd sowohl durch Kohlenstoff als auch durch Mangan reducirt. Das entstandene Manganoxyd vertheilt sich in dem Metalle, ertheilt aber demselben nicht die fehlerhaften Eigenschaften wie das Eisenoxyd, denn es geht fast ganz in die Schlacke über und nimmt die Unreinigkeiten mit. Mag also das Mangan von vornherein in dem zu reinigenden Metalle vorhanden sein oder mag man es erst beim Feinen desselben zusetzen, immer wird seine Bedeutung für den Reinigungsprocess des Eisens bestehen 1. in der Bildung von Verbindungen, welche

---

* Um diese Rechnung auszuführen, muss man die Chlorirungswärme des Bors durch Quecksilberchlorid kennen; man kann dieselbe aus den von den Vff. im Jahre 1870 veröffentlichten Versuchen über die Verbrennungswärme des Bors (C.-Bl. 1870. 200) berechnen; 1 Grm. amorphes Bor entwickelt unter diesen Bedingungen 98640 Cal.

unter Entwickelung von mehr Wärme als die entsprechenden Eisenverbindungen entstehen und 2. in dem leichteren Uebergange dieser Verbindungen in die Schlacken, weil dieselben sich unter mehr Wärmeentwickelung oxydiren als diejenigen, welche die gleiche Menge Eisen enthalten, besonders wenn sie sich, wie dies bei der Metallurgie der Fall ist, mit grossen Mengen überschüssigen Metalles gemischt befinden. (C. r. 81. 1263.)

B. Delachanal und **A. Hermet**, Ueber eine *Verbindung von Zinn, Platin u. Sauerstoff* analog dem Cassius'schen Purpur. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 435; C.-Bl. 1875. 625.)

E. Duvillier, Einwirkung der *Salpetersäure auf die Phosphate und Arseniate des Bariums und Bleis*. Vf. hat früher (C.-Bl. 1872. 707; 1873. 481) die näheren Umstände bestimmt, unter denen die Salpetersäure die Zersetzung von chroms. Barium und chroms. Blei bewirkt. Das Resultat der vorliegenden Untersuchung ist, dass die Zersetzung der Phosphate und Arseniate des Bariums und Bleis eintritt, wenn die Concentration der Salpetersäure stark genug ist, um die Nitrate des Bariums und Bleis unlöslich zu machen. Es werden dann die Phosphorsäure und die Arsensäure im freien Zustande abgeschieden und die Nitrate der betreffenden Metalle scheiden sich in Krystallen ab. (C. r. 81. 1251.)

P. Champion und **H. Pellet**, Ueber die *Sulphide und Phosphide des Kupfers*. Das Kupferdisulphid erhält man erstens durch directe Einwirkung von Schwefel (ohne Schwefelkohlenstoff) auf Kupferspähne bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren; man zieht zuletzt den überschüssigen Schwefel aus. Zweitens durch Zusatz einer Lösung von Kaliumpentasulphid (Schwefelleber) in eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol. Man erhält hierdurch einen schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Waschen u. Trocknen 5 Aeq. Kupfer enthält; durch Schwefelkohlenstoff aber zieht man Kupfersulphid aus. — *Kupferphosphid*, Cu_3P. Das käufliche Sulphid wird durch Erhitzen von Phosphor mit metallischem Kupfer erhalten. Berzelius giebt an, dass dasselbe, mehrere Stunden lang unter einem Glasflusse in geschmolzenem Zustande erhalten, nur 7 p. c. Phosphor enthält. Vf. hat die Verbindung auf folgende Weise dargestellt. Das käufliche Phosphid mit 20 p. c. Phosphor wurde mit überschüssigem rothen Phosphor innig gemengt und das Ganze in einem dunkelroth glühenden Tiegel erhitzt, bis zur Austreibung des grössten Theiles des überschüssigen Phosphors. Die letzten Spuren des freien Phosphors lassen sich dann leicht durch Erhitzen im Wasserstoffstrome entfernen. Die Temperatur muss während dieser Zeit sorgfältig regulirt werden. Man erhält schliesslich ein grauschwarzes Pulver, welches mit der Zeit dunkler wird und genau die Formel Cu_3P hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 446.)

4. Organische Chemie.

G. Johnston, Ueber die *Zersetzung der Stearinsäure durch Destillation unter Druck*. Thorpe und Young haben gezeigt, dass Paraffin unter Druck destillirt in flüssige Kohlenwasserstoffe zerlegt werden kann. Bei ähnlicher Behandlung von Stearinsäure fand Vf., dass neben Wasser und Kohlensäure Paraffin, Olefine und kleine Mengen von Ketonen auftreten. Nach Berthelot findet kaum eine Veränderung mit Stearinsäure Statt, wenn man sie in zugeschmolzenen Glasröhren auf 300° erhitzt. Vf. nimmt an, dass die in diesem letzteren Falle dissociirte Stearinsäure sich beim Abkühlen wieder zur ursprünglichen Säure gestaltet, während bei Destillation unter Druck, in Folge der Fortschaffung der Zersetzungsproducte, keine solche Wiedergestaltung eintreten könne. (Chem. N. 32. 231; Ber. Chem. Ges. 8. 1465.)

A. Cahours, Untersuchungen über die *Sulphine*. Durch frühere Untersuchungen (C.-Bl. 1875. 506) hat Vf. gezeigt, dass die Sulphide der Alkoholradicale fähig sind, sich direct mit Bromüren und Jodüren derselben Radicale zu verbinden und damit Körper zu geben, welche die Eigenschaft besitzen, ihr Brom oder Jod gegen eine äquivalente Menge Sauerstoff auszutauschen und so Verbindungen zu liefern, welche durch ihre Basicität dem Kali und Natron nahe stehen, die stärksten Säuren sättigen und gut charakterisirte krystallisirbare Salze geben. Wenn man dieselben alkoholischen Sulphüre auf Bromüre und Jodüre anderer einatomiger Alkoholradicale einwirken lässt, so tritt eine Verbindung beider nicht ein; dasselbe ist der Fall, wenn man das Jodür eines zweiatomigen Radicals nimmt. In beiden Fällen tritt eine Wechselzersetzung ein, in Folge deren das Bromür oder Jodür eines Sulphins, ausserdem aber noch eine complementäre Verbindung entsteht. So erhält man durch Einwirkung von trockenem oder in Holzgeist gelöstem Benzylbromür auf Methylsulphür Trimethylsulphinbromür und ein Doppelsulphür von Methyl und Benzyl oder das entsprechende Oxyd. Das Methylendijodür und Aethylendijodür geben mit Methylsulphür in ganz analoger Weise Trimethylsulphinjodür oder -bromür und daneben im ersten Falle Methylendisulphür und im zweiten Aethylendisulphür. Nachdem Vf. diese Untersuchungen nun auch auf die Wechselwirkung zwischen Methylsulphür und den Bromüren resp. Jodüren anderer Radicale als Kohlenwasserstoffen ausgedehnt hat, beobachtete er in ganz constanter Weise die Entstehung von Methylsulphinbromür resp. -jodür, wahrscheinlich in Folge der relativ beträchtlichen Constanz dieser Verbindung unter den Ver

suchsbedingungen, und ausserdem noch die Bildung complementärer Producte in Folge der Wechselzersetzung.

Acetylbromür und Methylsulphür. — Ein Gemenge beider zu gleichen Aequivalenten wurde in eine Röhre gebracht und diese vor der Lampe geschlossen. In der Kälte wirken die Substanzen nicht aufeinander ein; wenn man aber die Röhre auf 100° erhitzt, so trennt sich bald ein braunes schweres Oel, dessen Menge bis zu einer gewissen Grenze allmälig zunimmt und welches beim Erkalten zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Sobald die Menge des Oeles nicht mehr zuzunehmen scheint, entfernt man das Rohr aus dem Wasserbade und lässt auf gewöhnliche Temperatur abkühlen. Sobald nach einigen Stunden das Oel erstarrt ist, bricht man die Spitze der Röhre ab und entfernt die aufschwimmende Flüssigkeit, welche ziemlich leicht beweglich ist. Die Krystalle presst man zwischen Filtrirpapier ab und reinigt sie vollständig durch Auflösen in Wasser und Abdampfen. Die so erhaltene Substanz ist nichts Anderes als das *Trimethylsulphinbromür*. Wenn es successive mit Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid behandelt wird, giebt es ein schönes, in kleinen Oktaedern krystallisirendes Salz, welches alle Eigenschaften des Trimethylsulphinplatinchlorids und auch genau die Zusammensetzung desselben besitzt. Aus der von dem Oele abgegossenen leicht beweglichen Flüssigkeit erhält man durch Zusatz von Wasser eine ölige Substanz von geringerer Dichte, deren Farbe blassgelb erscheint. Bei der Destillation beginnt dieses Oel bei 50° zu sieden, während die letzten Portionen über 100° übergehen. Vf. hat eine gewisse Quantität des zwischen 62 und 68° siedenden Antheils gesammelt, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem Thiacetyläther besitzt. Der Körper kann nichts Anderes als *Thiacetylmethyläther* sein, dessen Bildung noch von der Entstehung anderer Substanzen begleitet ist, unter denen sich ein Oel befindet, welches schwerer als Wasser ist und bei 100° siedet, aber nicht in gehöriger Quantität gewonnen werden konnte. Sieht man von diesen Nebenproducten ab, so lässt sich die Reaction durch folgende Gleichung ausdrücken:

$2S_2(C_2H_3)_2$	+	$C_4H_3O_2Br$	=	$S_2(C_2H_3)_3Br$	+	$C_4H_3(C_2H_3)S_2O_2$
Methyl-sulphür.		Acetyl-bromür.		Trimethylsulphin-bromür.		Thiacetylmethyl-äther.

Das Acetyljodür verhält sich zu Methylsulphür ebenso wie das Bromid, nur geht die Einwirkung lebhafter vor sich. Es entsteht in diesem Falle Trimethylsulphinjodür.

Cyanbromür und Methylsulphür. — Lässt man Krystalle von wohlgetrocknetem Cyanbromür in Methylsulphür fallen, so tritt sogleich eine lebhafte Reaction ein und die Flüssigkeit färbt sich röthlich. Die Einwirkung ist so heftig, dass, wenn man nicht für Abkühlung sorgt, ein grosser Theil der Substanz aus der Röhre, in welcher sie sich befindet, herausgeschleudert wird. Wenn man 12 Gewichtsthle. Methylsulphür, 10 Thle. Cyanbromür anwendet, das Gemenge 1—2 Stunden lang in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt, so gesteht nach Beendigung der Reaction das Ganze zu einer festen Krystallmasse. Mit Wasser übergossen giebt letztere an dieses eine Substanz ab, die sich beim Abdampfen in schönen Prismen daraus abscheidet. Dieselbe ist nichts Anderes als *Trimethylsulphinbromür*. Vf. hat sie überdies noch in das Chloroplatinat verwandelt, welches ganz ähnliche Eigenschaften wie das vorher erhaltene besitzt. Ausser dieser in Wasser löslichen Substanz erhält man aber aus dem Inhalte der Röhren zu gleicher Zeit noch ein stark widerlich riechendes Oel und eine kleine Menge eines braunen krystallinischen Körpers. Das Oel mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt geht zum grössten Theile zwischen 128 und 136° über. Bei der zweiten Rectification siedet es constant zwischen 130 und 133° und besitzt dann die Eigenschaften und die Zusammensetzung des *Methylsulphocyanürs*. Die Reaction ist folgende:

$2S_2(C_2H_3)_2$	+	C_2NBr	=	$S_2(C_2H_3)_3Br$	+	$C_2(C_2H_3)NS_2$
Methyl-sulphür.		Cyan-bromür.		Trimethylsulphin-bromür.		Methylsulpho-cyanür.

Einwirkung von Methyljodür auf Methylsulphocyanür. — Von dem vorigen Versuche ausgehend beabsichtigt Vf. die umgekehrte Reaction hervorzubringen, d. h. Methylbromür oder -jodür auf Methylsulphocyanür einwirken zu lassen. Folgendes sind die Resultate. Wenn man in einem gut verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge von 1 Thl. Methylsolphocyanür und 4 Thln. Methyljodür sich selbst überlässt, so bräunt sich das Gemenge rasch und nach Verlauf von 1—2 Tagen beobachtet man die Entstehung eines krystallinischen Niederschlages, welcher durch eine kleine Menge siedenden Wassers aufgenommen sich darin löst und durch langsame Verdunstung daraus in Form sehr schöner Prismen gewonnen werden kann. Einige Tage lang auf 100° in geschlossenen Röhren erhitzt giebt das vorher erwähnte Gemenge eine weit beträchtlichere Krystallisation und die Flüssigkeit nimmt überdies eine intensive Färbung an in Folge der Abscheidung einer ziemlich beträchtlichen Menge von Jod. Wenn die Krystallmenge nicht mehr zuzunehmen

scheint, lässt man die Röhre erkalten, bricht die Spitze ab und giesst den Inhalt auf ein Filter, auf welchem die Krystalle zurückbleiben, während eine schwärzliche Flüssigkeit hindurchläuft. Diese wurde in Fractionen destillirt. Der erste Antheil ging bei 40° über und bestand aus unverändertem Methyljodür; hierauf stieg die Temperatur ziemlich rasch bis gegen 130° und blieb hier eine Zeit lang stehen. Das jetzt übergehende Destillat enthielt eine reichliche Menge von Sulphocyanür. Von diesem Punkte an bis über 200° hinaus beobachtet man keinen Stillstand der Quecksilbersäule in dem Thermometer während der ganzen weiteren Destillation der Flüssigkeit; es entwickeln sich überdies fortwährend Joddämpfe. Wenn man die zwischen 50 und 140° übergehende Flüssigkeit mit Kalilauge behandelt, um sie zu entfärben, dann wäscht, trocknet und rectificirt, so erhält man zuerst Methyljodür und gegen das Ende Sulphocyanür, ohne dass die Temperatur während dieser Zeit stationär blieb. Der Theil, welcher zwischen 140 und 200° übergeht, von Jod befreit, hinterlässt eine braune Flüssigkeit, welche nicht vollständig entfärbt werden kann. Bei der Rectification zeigte sich keine stationäre Temperatur und gegen das Ende der Destillation traten wieder Joddämpfe auf. Es war daher unmöglich, das complementäre Product zu isoliren, welches zu gleicher Zeit mit dem Methylsulphinjodür entsteht. Die Bildung des letzteren würde sich durch folgende Gleichung erklären lassen:

$C_3(C_2H_3)NS_3$	+	$2(C_2H_3)J$	=	$S_3(C_2H_3)_3J$	+	C_3NJ
Methylsulpho-cyanür.		Methyl-jodür.		Trimethylsulphin-jodür.		Cyan-jodür.

Vf. hat aber nicht die geringste Spur von Cyanjodür nachweisen können. Als man 400 Grm. Methyljodür auf 100 Grm. Methylsulphocyanür einwirken liess, erhielt man ungefähr 125 Grm. vollständig krystallisirtes Trimethylsulphinjodür, das ist kaum die Hälfte der theoretischen Menge. Ein Theil desselben wurde in Chlorür und darauf in das Chloroplatinat umgewandelt, welches genau die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Trimethylsulphinchloroplatinates besass.

Aethyljodür verhält sich zu Aethylsulphür auf dieselbe Weise wie Methyljodür zu dem entsprechenden Sulphür. Die Einwirkung ist nur etwas langsamer. Man erhält ein Sulphinjodür und Triäthylsulphin.

Aus diesen und den früheren Versuchen geht hervor, dass das Methylsulphür und seine Homologen in Berührung mit Bromüren oder Jodüren anderer als Alkoholradicale durch Wechselzersetzung Bromüre oder Jodüre von Sulphinen geben, welche ganz beständige Verbindungen sind und deren Bildung begleitet ist von der Entstehung complementärer Producte, deren Natur in jedem Falle leicht vorausgesehen werden kann. Der Schwefel, als vieratomiges Element aufgefasst, ist fähig, Verbindungen von der Formel S_2X_4 zu geben, z. B.

$$S_2O_4,\ S_2Cl_2O_2,\ S_2(C_2H_3)_2O_2,\ S_2(C_2H_3)_2Br_2,\ S_2(C_2H_3)_2Br\ldots.;$$

als sechsatomiges Element giebt er Verbindungen von der allgemeinen Formel S_2X_6, z. B.

$$S_2O_6,\ S_2Cl_2O_4,\ S_2(C_2H_3)_2O_4.$$

Versucht man eine grössere Menge Sauerstoff mit dem Körper $S_2(C_2H_3)_2O_4$ zu verbinden, so gelingt dies nicht, da dieser Körper dem Sättigungsmaximum des Schwefels entspricht. das Molekül zerfällt, wobei eines der zwei Methyläquivalente durch Hydroxyle ersetzt ist, u. man erhält durch Substitution ein mit sauren Eigenschaften begabtes Derivat $S_2(C_2H_3)HO_2O_4$, welches nichts Anderes als *methylschweflige Säure* ist. (C. r. 81. 1163.)

R. Engel, *Metallderivate des Cyanamids und des Dicyandiamids.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 272; vgl. C.-Bl. 1875. 582.)

J. Tscherniak, Ueber das *Dichloräthylamin*. Zur Darstellung dieser Verbindung destillirte Vf. chlorwasserstoffsaures Aethylamin mit Chlorkalk und erhielt eine reichliche Menge eines leicht flüssigen Oeles, welches vollständig zwischen 75 und 95° überdestillirte; hierdurch ist die Abwesenheit von Chlorpikrin dargethan, welches sich unter den genannten Umständen hätte bilden können, aber erst bei 112° siedet. Vf. giebt diese kurze Notiz nur, um sich das Recht der Weiteruntersuchung zu wahren, welche er auch auf die übrigen Amine im Allgemeinen auszudehnen gedenkt. Er will ferner alle Reactionen untersuchen, welche nöthig sind, um die Frage nach der Structur dieser Körper aufzuklären. Er hofft durch Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Derivate gechlorte Alkohole zu erhalten, falls die Gruppe NH_2 intact ist oder mit anderen Worten falls die Substitution des Chlors ganz in der Alkoholgruppe Statt gefunden hat. Im anderen Falle würde man durch Einwirkung von Silberoxyd zu Nitrosokörpern gelangen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 451.)

T. Carnelly, Ueber *Tolylphenyl*, einen neuen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist die 1,4 Modification des Phenylmethylbenzols, $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$, und wurde durch Behandlung einer Mischung von Brombenzol u. reinem (1,4) mit Aether verdünnten Bromtoluol mit Natrium und darauf folgendes Fractioniren dargestellt. Es ist eine farblose, bei 263—267° siedende Flüssigkeit, die durch Salpetersäure zu *Diphenylkohlensäure*, $C_6H_5.C_6H_4.COOH$, oxydirt

wird. Diese schmilzt bei 217° und stimmt in allen Punkten mit der von Schultz u. Döbner überein. (Chem. N. 32. 232; Ber. Chem. Ges. 8. 1466.)

T. M. Morgan, Ueber *Aethylphenylacetylen*. Behandelt man das von Glaser zuerst dargestellte Natriumderivat des Phenylacetylens mit Jodäthyl, so erhält man ein Product, aus welchem durch sorgfältiges Fractioniren eine farblose, bei 201° siedende Flüssigkeit, Aethylphenylacetylen, abgeschieden werden kann. Das Monobromid dieses Körpers giebt beim Digeriren mit Natriumacetat und nachheriger Behandlung mit Aetzkali einen bei 225° siedenden Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$. (Chem. N. 32. 257; Ber. Chem. Ges. 8. 1597.)

W. H. Perkin, Vorläufige Notiz über die *Bildung von Cumarin*, *Cinnamylsäure* und ähnlicher Säuren. Cumarin kann leicht dargestellt werden durch Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Verschiedene Säuren entstehen, wenn man Benzoë- und andere Aldehyde mit denselben Reagentien behandelt. Nach dieser Methode wurden bereits die folgenden Säuren dargestellt: Zimmtsäure, die α- u. β-Methyloxyzimmtsäure, Phenylcrotonsäure, Phenylakrylsäure u. Cinnamylakrylsäure. (Chem. N. 32. 258; Ber. Chem. Ges. 8. 1599.)

G. H. Beckett u. **C. R. A. Wright,** Ueber die *Alkaloïde des Aconits*. Das in Untersuchung genommene Material wurde von T. B. Groves dargestellt. Es gelang den Vffn., mehrere Basen zu isoliren. Eine, $C_{31}H_{45}NO_{10}$, ist physiologisch beinahe indifferent, während eine zweite, $C_{33}H_{45}HO_{11}$, heftige Wirkungen hervorzubringen vermag. Auch ein undeutlich krystallisirbares Pseudoaconitin $C_{36}H_{49}NO_{11}$ wurde erhalten. (Chem. N. 32. 231; (Ber. Chem. Ges. 8. 1466.)

G. H. Becket und **C. R. A. Wright,** Ueber *isomere Terpene* und deren Derivate. Der von Oppenheim untersuchte japanesische Campher $C_{10}H_{20}O$, der durch Entwässerung *Menthen* $C_{10}H_{18}$ liefert, ward von den Vffn. mittels Zinkchlorides in den Kohlenwasserstoff übergeführt. Letzterer vereinigt sich mit 4 Atom Brom zu *Tetrabromdecan* $C_{10}H_{18}Br_4$, einer dichten, zähen Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Cymol und Bromwasserstoffsäure zerfällt, $C_{10}H_{18}Br_4 = C_{10}H_{14} + 4HBr$. Dieses Cymol siedet bei 175—178° C. und ergab sich bei näherer Untersuchung als identisch mit den aus früher erwähnten Quellen gewonnenen Cymolen. Die Vff. haben auch einen flüssigen, im Handel vorkommenden Pfeffermünzcampher untersucht und daraus ein dem vorigen ganz gleiches Cymol erhalten. Aus allen bisherigen Resultaten — es wurden die Cymole 17 verschiedener ätherischer Oele untersucht — schliesst Wright, dass es nur ein Cymol giebt, und dass dieses scheinbar mit dem von Fittica synthetisch bereiteten Paramethylnormalpropylbenzol identisch ist. (Chem. N. 32. 231; Ber. Chem. Ges. 8. 1465.)

G. Auerbach, *Alizarin aus Anthracensulphosäure*. (Chem. N. 32. 241.)

C. E. Groves und **J. Stenhouse,** Ueber *Weihrauch*. Derselbe enthält ein ätherisches Oel, ein krystallinisches und ein nicht krystallinisches Harz. Das ätherische Oel hat die empirische Formel C_6H_8 und scheint zu der Gruppe $C_{15}H_{24}$ zu gehören. Vf. nennt es *Conimen*; es siedet bei 264° und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch. Durch Einwirkung von Schwefelsäure wird es polymerisirt. Das krystallinische Harz bildet kleine farblose Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O$. Es schmilzt bei 175° und ziemlich löslich in heissem Alkohol. (Chem. N. 32. 277.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Boillot, Ueber die *Einwirkung des Ozons auf thierische Substanzen*. Vf. hat die folgenden Versuche bei Sommerwärme ausgeführt. Ein Stück frisches Ochsenfleisch, 100 Grm. schwer, wurde in zwei Hälften getheilt. Die eine brachte man in einen Ballon, der nur mit Luft gefüllt war, die andere in einen solchen, welche ozonisirte Luft (mit 5 Mgrm. Ozon im Liter) enthielt. Jeder Ballon fasste etwa 200 C.-C. Beide Gefässe wurden in ein Luftbad gebracht, welches man bei einer Temperatur von 15° erhielt. Nach Verlauf von 5 Tagen war das Fleisch in dem ersten Ballon in vollständiger Fäulniss. Das im anderen Ballon dagegen, der mit ozonisirter Luft gefüllt war, zeigte sich nach dieser Zeit noch vollständig unverändert; es besass noch die Farbe des frischen Fleisches wie am ersten Tage; auch zeigte sich beim Oeffnen des Ballons nicht der mindeste Fäulnissgeruch. Obgleich man hiernach den Ballon rasch wieder schloss, so war doch am anderen Tage die Fäulniss bereits eingetreten. Das gleiche Resultat erhielt man bei Versuchen mit Milch, bei denen man statt der atmosphärischen Luft Sauerstoff anwendete. In ozonisirtem Sauerstoffe hielt sich die Milch 8 Tage lang ganz unverändert. In reinem Sauerstoffe dagegen war sie nach Ablauf dieser Zeit in voller Zersetzung begriffen. Vf. will diese Versuche ausdehnen mit Rücksicht auf die Conservirung der Nahrungsmittel. (C. r. 81. 1258.)

E. Mathieu u. **V. Urbain,** Erwiderung auf die Einwürfe von Gautier in Bezug auf die *Wirkung der Kohlensäure bei der Coagulation des Blutes*. Gautier hat den Einfluss studirt, welchen das Kochsalz auf die Coagulation des Blutes ausübt (C.-Bl. 1875. 534), und namentlich gezeigt, dass Blut, welches 4 p. c. Chlornatrium enthält, nicht spontan bei 8°

coagulirt u. dass das durch Filtration von den Blutkügelchen getrennte Plasma mit einem Kohlensäurestrome behandelt werden kann, ohne dass Coagulation eintritt, während nach Zusatz von Wasser die Masse erstarrt. Diese Resultate erklärt Gautier als nicht mit den von den Vffn. ausgesprochenen Ansichten im Einklange stehend. Bei dem genannten Versuche ist das Blut zwei Einflüssen zugleich ausgesetzt, dem der Kälte u. dem des Chlornatriums, deren Wirkung man getrennt zu studiren hat. Der Versuch von Gautier gelingt nicht, wenn man bei Temperaturen über 10° arbeitet, wenigstens nicht, wenn die Blutflüssigkeit mit Kochsalz gesättigt ist. Frisches Blut, welches 5 p. c. Kochsalz enthielt, wurde in weniger als $^1/_4$ Stunde zwischen 25 und 30° vollständig coagulirt; man konnte den Ballon umkehren, ohne dass ein Tropfen Flüssigkeit ausfloss. Dasselbe mit 10 und 20 p. c. Kochsalz versetzt coagulirte theilweise. Endlich wurde eine vierte Portion mit Kochsalz gesättigt und das Blut blieb flüssig und auch ein Kohlensäurestrom vermochte die Coagulation nicht zu bewirken. Die Vff. glauben die Inactivität der Kohlensäure in diesem Falle durch die geringe Löslichkeit dieses Gases in einer gesättigten Lösung von Kochsalz erklären zu können. Sie geben eine Tabelle, welche die Löslichkeit der Kohlensäure in verschieden concentrirten Kochsalzlösungen angiebt. Diese Löslichkeit vermindert sich in dem Maasse, wie die Concentration steigt. Sie fügen ferner eine andere Tabelle hinzu, welche sich auf Lösungen von Natriumphosphat bezieht. Dieselbe zeigt das ausserordentlich grosse Absorptionsvermögen einer solchen Lösung für die Kohlensäure. Man könnte hiergegen erwidern, dass die Kohlensäure als Strom trotz ihrer geringen Löslichkeit in concentrirten Kochsalzlösungen doch auf die Substanzen, welche darin gelöst sind und eine gewisse Affinität für dieses Gas besitzen, einwirken müsste; aber der Versuch zeigt, dass dies nicht der Fall ist und dass die Nichtfällbarkeit des Fibrins unter diesen Bedingungen kein alleinstehendes Factum ist: Eine Lösung von Globulin, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch Kohlensäure coagulirt ist, wird flüssig, wenn man derselben eine gewisse Menge Chlornatrium zufügt. Selbst Kalkwasser wird durch Kohlensäure nicht gefällt, wenn man es mit $^3/_4$ Volum conc. Kochsalzlösung mischt. Wenn man diese Mischung aber mit Wasser verdünnt, so wird der Einfluss des Kochsalzes vermindert und der Kalk wird niedergeschlagen. — Was den Einfluss niedriger Temperatur betrifft, so weiss man seit langer Zeit, dass Kälte allein genügt, um die Coagulation des Blutes zu verhüten. Erwägt man die Resultate der Vff., so scheint, dass sich die Affinität der Kohlensäure zu dem Fibrin mit der Temperatur vermindert. Es erklärt sich hieraus, dass, wenn man das Blut zu gleicher Zeit einer niedrigeren Temperatur aussetzt und mit Kochsalz mischt, die Menge des letzteren Salzes, welche nöthig ist, die Einwirkung der Kohlensäure zu verhindern, nicht mehr so gross zu sein braucht. Dies ist keine blosse Hypothese, denn die Vff. haben dieselbe durch einen sehr einfachen Versuch bewahrheitet: Wie soeben erwähnt, wird Kalkwasser, mit $^3/_4$ Vol. gesättigter Kochsalzlösung verdünnt, bei 21° nicht gefällt; führt man denselben Versuch bei 0° aus, so reicht $^1/_4$ Volum aus, um dieselbe Wirkung zu erzielen.

Die Vff. glauben hiernach ihre frühere Ansicht aufrecht erhalten zu müssen, welche lautete: Die Kohlensäure ist die Ursache der spontanen Coagulation des Blutes und während des Lebens wird das im Plasma gelöste Fibrin nicht coagulirt, weil die Kohlensäure, sowie der Sauerstoff mit den Blutkügelchen verbunden ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 485.)

A. Gautier, Ueber die *Coagulation des Blutes;* Erwiderung auf die vorstehende Mittheilung von Mathieu und Urbain. Vf. erwägt nochmals alle Umstände, welche der Theorie der Genannten ungünstig sind und führt neue Versuche an. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 531.)

Mathieu u. Urbain, Weitere Bemerkungen über die *Coagulation des Blutes.* Die Vff. halten ihre Ansicht über die Einwirkung der Kohlensäure auf die Coagulation des Blutes auch dem von Glénard kürzlich (S. 7) angestellten Versuche gegenüber aufrecht und stützen sich dabei auf folgende Versuche. Wenn man die Carotis eines Hundes mit Blut gefüllt unterbindet und in ein Gefäss bringt, welches mit Kohlensäure gefüllt ist, so tritt nach $^3/_4$ bis 1 Stunde Gerinnung ein. Auch Blut, welches in der Jugularvene eines Esels eingeschlossen war, coagulirte in Kohlensäure nach ungefähr 2 Stunden, während in Luft die Coagulation nicht eintrat. Hiernach ist das Misslingen des Glénard'schen Versuches darauf zurückzuführen, dass die Kohlensäure durch die Wände des Gefässes hindurch diffundirt ist. Die längere Zeitdauer, welche das Gerinnen des Blutes innerhalb eines Gefässes, das in einer Atmosphäre von Kohlensäure sich befindet, beansprucht, erklären die Vff. einerseits durch die verschiedene Geschwindigkeit, mit welcher die Endosmose der Kohlensäure erfolgt, je nachdem das Gas ein- oder austritt, und andererseits aus dem beträchtlichen Absorptionsvermögen des Blutes für Kohlensäure. Die erstere Annahme begründen sie durch folgenden Versuch. Von zwei gleich grossen Ballons aus Goldschlägerhaut wurde der eine mit 20 C.-C. destillirtem ausgekochten Wasser gefüllt und in eine Atmosphäre mit Kohlensäure gebracht; der zweite enthielt 20 C.-C. mit Kohlensäure gesättigten Wassers und hing in freier Luft. Nach $^1/_2$ Stunde bestimmte man das in jedem Ballon enthaltene Gas und fand, dass in den ersteren 5 C.-C. Kohlensäure eingedrungen,

aus dem letzteren in derselben Zeit 15 C.-C. ausgetreten waren. Der Eintritt des Gases durch die Membran wird höchst wahrscheinlich durch die Diffusion des Wassers beschränkt, in Folge deren die Aussenfläche der Haut immer feucht ist. Zur Stütze der zweiten Annahme führen die Vff. folgende Bestimmungen an: 100 C.-C. defibrinirtes Blut absorbiren im Mittel 220 C.-C. Kohlensäure, während 100 C.-C. Serum nur 130 C.-C. absorbiren. Die Blutkügelchen können daher mehr als 90 C.-C. Kohlensäure für 100 C.-C. Blut binden. Aus den früheren Versuchen der Vff. geht aber hervor, dass die Kohlensäure das gelöste Fibrin nur dann coagulirt, wenn sie sich im Plasma im freien Zustande befindet. Die Wirkung derselben auf das Plasma wird daher nicht eher eintreten, als die Affinität der Blutkügelchen für Kohlensäure befriedigt ist. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 340.)

7. Analytische Chemie.

G. S. Johnsen, Ueber Fehlerquellen bei der *Elementaranalyse organischer stickstoffhaltiger Körper*. Vf. fand nach der Verbrennung eines Eiweisskörpers mit chroms. Blei unter Vorlegung von frisch reducirtem metallischen Kupfer im Kaliapparate reichliche Mengen von salpetriger Säure. Als er darauf die ursprüngliche Kalilösung prüfte, fand er sie ebenfalls nitrithaltig. Hierdurch kann ein Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffes entstehen, weil eine solche Kalilauge Sauerstoff absorbirt und an Gewicht zunimmt. Eine andere Fehlerquelle besteht in der Occlusion von Wasserstoff durch das metallische Kupfer, wenn dasselbe im Wasserstoffstrome reducirt war; hierdurch fällt die Bestimmung des Wasserstoffes zu hoch aus. (Chem. N. **32**. 277.)

Wright u. Völcker bestätigen dies. Letzterer führt noch Folgendes an. Bei der *Verbrennung stickstoffhaltiger, besonders eiweissartiger Körper* sind ebenfalls Fehlerquellen vorhanden. Zuerst ist es nöthig, die Substanz sehr fein zu pulvern und innig mit dem Natronkalk zu mischen, weil sonst der Stickstoffgehalt zu gering ausfällt. Ferner kann die Substanz nicht Wasserstoff genug besitzen, um allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln; dies vermeidet man durch Zumischung von Zucker. Endlich wird leicht ein Fehler dadurch begangen, dass man zu stark erhitzt und dadurch eine Dissociation bewirkt, in Folge deren freier Stickstoff entweicht. Die geeignetste Temperatur ist Dunkelrothgluth. (Chem. N. **32**. 277.)

G. Brügelmann, Eine neue, die gleichzeitige quantit. *Ermittelung des Chlors* gestattende Methode zur *Bestimmung von Phosphor und Schwefel* in organischen Substanzen. Vf. verbrennt die zu untersuchende Substanz durch einen Sauerstoffstrom in einem an beiden Enden offenen Verbrennungsrohre und bewirkt die Bindung der dadurch in Phosphorsäure und Schwefelsäure verwandelten Elemente Phosphor und Schwefel, sowie des Chlors durch eine Schicht von gekörntem reinen Aetskalk. Letzteren stellt er sich her durch Glühen von reinem salpeters. Kalk. Das Original enthält eine sehr ausführliche Beschreibung der Methode. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 1.)

A. Commaille, *Bestimmung des Caffeïns* und Löslichkeit desselben. 5 Grm. Kaffeepulver, welches durch Seidengaze Nr. 60 gesiebt ist, wird innig mit 1 Grm. gebrannter Magnesia gemischt. Hieraus bildet man einen beinahe festen Teig, welcher bei Berührung mit der Luft sogleich gelb, später grün wird. Derselbe bleibt 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Man vertheilt ihn hierauf in einer Schale, welche in siedendem Wasser erwärmt wird. Sobald die Masse fest geworden, zerreibt man sie u. drückt sie durch ein Sieb. Das so erhaltene grünliche Pulver wird in einem mit Rückflusskühler versehenen kleinen Ballon drei Mal hintereinander mit wasserfreiem Chloroform (jedes Mal 100 Grm.) behandelt, wie es Lieventhal angiebt, wobei man jedes Mal ½ Stunde kocht, indem man den Ballon in warmes Wasser taucht. Nach dem Erkalten werden die Chloroformauszüge filtrirt. Aus der völlig farblosen Flüssigkeit destillirt man sodann das Chloroform ab, löst den Ballon vom Destillationsapparate und treibt die letzten Spuren Chloroform aus, indem man mit einem Blasebalge Luft einbläst, während man den Ballon in siedendes Wasser taucht. Der Rückstand ist fast farblos, ziemlich voluminös und besteht aus fett- und wachsartigen Substanzen und Caffeïn, welches an den Wänden des Ballons krystallisirt und unter der Loupe in Form langer Nadeln erscheint. Man giesst hierauf Wasser in den Ballon, und damit die fettige Masse sich leicht von den Wänden ablöst, setzt man 10 Grm. Glaspulver, welches mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen ist hinzu. Man erwärmt das Gemenge über der Flamme einer Lampe, indem man fortwährend umschwenkt.

Wenn das Wasser zu sieden beginnt, schliesst man den Ballon mittels eines Korkstöpsels und schüttelt heftig. Die Wände reinigen sich vollständig und in der Regel setzt sich die ganze fettige Masse an den Glassplittern an und ballt diese zu kleinen Kugeln zusammen. Man filtrirt durch ein befeuchtetes Filter, wiederholt das Sieden mit siedendem Wasser drei Mal und erhält so das ganze Caffeïn in Lösung. Nach dem Abdampfen des Wassers im Wasserbade bleibt weisses krystallisirtes Caffeïn zurück, dessen Menge man nach dem Trocknen bestimmt. Vf. hat nach dieser Methode das Caffeïn in 80 Kaffeesorten, die von mehr als 30 Species genommen waren, bestimmt. Ueber die Löslichkeit des Caffeïns liegen

keine genauen Angaben vor. Pfaff giebt an, dass es unlöslich in Aether sei; die meisten Autoren aber nehmen eine Löslichkeit von 1:194 an. In Alkohol soll es in 97 u. in Wasser in 98 Thln. löslich sein. Als bestes Lösungsmittel wird Chloroform angegeben. In der folgenden Tabelle findet man die Zahlen, welche Vf. mit vollkommen weissem krystallisirten Caffeïn aus Thee erhalten hat:

	100 Grm. Flüssigkeit lösen bei 15—17° Caffeïn-		Löslichkeitscoëfficient bei 15—17° des Caffeïn-		100 Grm. Flüssigkeit bei Siedehitze Caffeïn-		Löslichkeitscoëfficient bei Siedehitze des Caffeïn-	
	Hydrat	Anhydr.	Hydrat	Anhydr.	Hydrat	Anhydr.	Hydrat	Anhydr.
Chloroform	—	12,97	—	$\frac{1}{7,72}$	—	19,02	—	$\frac{1}{5,25}$
Alkohol bei 85°	2,51	2,30	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{44,4}$	—	—	—	—
Wasser*	1,47	1,35	$\frac{1}{68}$	$\frac{1}{74,2}$	49,73	45,55	$\frac{2,01}{1}$	$\frac{1}{2,19}$
Absoluter Alkohol	—	0,61	—	$\frac{1}{164,7}$	—	3,12	—	$\frac{1}{32}$
Käuflicher Aether	0,21	0,19	$\frac{1}{476}$	$\frac{1}{526}$	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff	—	0,0585	—	$\frac{1}{1709}$	—	0,454	—	$\frac{1}{220}$
Reiner wasserfreier Aether	—	0,0437	—	$\frac{1}{2288}$	—	0,36	—	$\frac{1}{277}$
Petroleumäther	—	0,025	—	$\frac{1}{4000}$	—	—	—	—

Hieraus sieht man, dass das Chloroform in der Kälte allerdings das beste Lösungsmittel ist. Bei 65° aber löst das Wasser gegen 50 p. c., das Chloroform beim Sieden nur etwa 20 p. c. auf. Ferner sieht man, dass die Zahlen von den oben angegebenen bedeutend abweichen. (C. r. 81. 817.)

Nachweisung von Blut in gerichtlichen Fällen,

von

E. Reichardt.

So leicht und sicher der Beweis von Blut geführt werden kann, wenn es sich um frisch aufgefundenes Material handelt, so unsicher und schwierig sind die Prüfungen bei der Untersuchung alter vermeintlicher Blutreste, die oft in kaum bemerkbarer Menge vorliegen sollen. Letztere Prüfungen etwas zu beleuchten, ist die Aufgabe dieser Worte, da nicht vorsichtig genug bei solcher Beurtheilung verfahren werden kann.

Die letzte Besprechung der Blutreaction gab im Archiv der Pharm. [3] 5. 128. Wittstein aus dem gemeinschaftlichen Gutachten von Mialhe, Mayet, Lefort u. Cornil und verweist Vf. noch besonders darauf.

1. Bei noch neuen oder nicht zu alten Blutflecken gelingt es öfters, die Blutkörperchen noch mikroskopisch nachzuweisen und sogar durch die Form auf eine bestimmte Blutart Schlüsse zu ziehen, allein durch Säuren oder Alkalien, selbst durch

*Die obigen Zahlen beziehen sich auf Wasser von 65° und nicht auf siedendes.

Wasser, auch Aether, Chloroform werden die Blutkörperchen in kürzerer oder längerer Zeit so verändert, dass die Form nicht mehr zu erkennen ist und somit dieses wichtige Auskunftsmittel schwindet. Jedenfalls ist bei den Untersuchungen auf die Möglichkeit der Auffindung und Nachweisung von Blutkörperchen Rücksicht zu nehmen. Genannte Commission empfiehlt zum Aufweichen der Flecken namentlich eine Flüssigkeit von 30 Grm. Eiweiss, 270 Grm. Wasser und 40 Grm. Chlornatrium (wie oben). Bei der Untersuchung von frischem Blute können natürlich auch Versuche vorgenommen werden, dasselbe direct zu krystallisiren, um die verschiedenen Krystalle der Blutarten zu erhalten. (Hämoglobinkrystalle.)

2. Stickstoffgehalt. Sehr charakteristisch für Eiweisskörper und demnach auch Blut ist das Verhalten bei Verkohlung — der Geruch nach verbrennendem Horn u. der leicht nachweisbare Gehalt an Stickstoff, bei kleinen Mengen z. B. durch Glühen mit etwas Kalium oder Natrium und Prüfen der Lösung auf Cyan. Allein einzuwenden ist, dass alle Eiweisskörper und leimgebenden Materien die gleichen Reactionen geben und nur rückschliessend also der Beweis auf Blut gegeben werden kann. So leicht durch diese Proben — Verkohlung und Prüfung auf Stickstoff — bei Leinwand, Holz, kurz an und für sich stickstofffreiem Materiale die Anwesenheit dieser stickstoffreichen Körper zu erweisen ist oder im verneinenden Falle mit grösster Bestimmtheit die Abwesenheit derselben, so gänzlich unbrauchbar werden diese Versuche bei Wolle, Seide, demnach thierischen Gewebsstoffen oder Substanzen, die für sich schon das gleiche Verhalten zeigen.

Um die Richtigkeit dieser Reaction zu zeigen, erwähnt Vf., dass es ihm leicht gelang, Stickstoff nachzuweisen bei wie oft schon abgescheuerten Blutflecken aus dem Jahre 1806. Dieselben rühren aus einem Amputationsraum der Verwundeten her, waren jedenfalls tief in das Holz gedrungen und besassen noch heute die dunkle Farbe.

3. Reaction auf Eisen. Hierauf wurde früher jedenfalls zu grosses Gewicht gelegt. Die Nachweisung geschieht in dem Verkohlungs- oder Veraschungsrückstande auf bekannte Weise, Lösen in wenig Salzsäure und Reaction mit Blutlaugensalz. Diese Reaction, von dem Eisengehalte des Blutfarbstoffes herrührend, kommt jedenfalls bei Blutresten, kam auch bei obigen so alten Blutflecken und kann ebenso rückschliessend zum Beweise für Blut gebraucht werden.

Nimmermehr kann man aber durch den Nachweis von Eisen in Spuren direct auf Blut schliessen, da wohl kein länger gebrauchter Stoff frei von Eisen bleibt. In einem Falle, der dem Vf. vorlag, waren an einem Rocke, welcher bei dem Morde getragen worden sein sollte, eine ziemliche Menge sehr blutähnlicher Flecke, fest anhaftend und stark eisenhaltend, glücklicher Weise auch an dem aus Leinwand oder Baumwolle bestehenden Futter, und hier gelang es mit Sicherheit nachzuweisen, dass es eisenhaltender Thon war, der auch nach dem Glühen die gleiche Farbe behielt und völlig frei von Stickstoff war. Auf dem wollenen Rocke wäre letztere Reaction an und für sich eingetreten.

4. Blutkrystalle. Diese, durch einige Uebung ziemlich leicht zu erlernende Reaction scheint bis jetzt die untrüglichste zu sein; wenigstens gestattet dieselbe die bestimmte Schlussfolgerung der Anwesenheit von Blut, tritt jedoch bei äusserst geringen Mengen ein, wie die mikroskopische Prüfung von selbst ergiebt.

Die Ausführung mag, der Wichtigkeit halber, nochmals wiederholt werden. Man nimmt ein kleines Stückchen trocknes oder frisches Blut, oder ein kleines Stückchen des blutbefleckten Zeuges, Holzes etc. und übergiesst es mit Eisessig unter Zusatz von einem Körnchen Kochsalz. Da die ganze Reaction auf einem Objectglase oder einer Uhrschale verlaufen soll und dann mit ca. 500facher Vergrösserung betrachtet werden, kann man die Mengen leicht ermessen. Ganz übereinstimmend mit Fresenius und Otto gelang auch dem Vf. die Reaction am Besten, wenn er auf

das zu Prüfende und das ganz kleine Stückchen Kochsalz ein Deckglas gab und nun Essigsäure dazwischen. Man erhitzt vorsichtig bis zum Sieden der Säure, dunstet dann zur Trockne ein und prüft mikroskopisch. Bei nicht zu alten Blutresten erscheinen häufig schon bei der ersten Probe die nicht zu verkennenden Blutkrystalle, entweder dunkel gefärbt oder weniger dunkel, gewöhnlich ganz nahe um das Object in kranzähnlicher Form, oder auch geronnenes Blut durchsetzend, in der inneren, durch die Essigsäure aufgequollenen Masse angehäuft. Tritt die Reaction nicht sofort auf, so wiederholt man die Einwirkung der Essigsäure 6 bis 12 Mal und beobachtet immer von Neuem unter dem Mikroskope. Da man schon starker Vergrösserung bedarf, kann die Untersuchung meist nur bei hellem Wetter Statt finden u. ist zeitraubend und anstrengend. Tritt dieselbe stets bei Blut auf?

Der oben erwähnte Blutfleck von 1806 hat dem Vf. nach sehr oft wiederholter Probe keine Krystalle ergeben. Ein Stück Holz mit frischem Thierblute dünn angestrichen gab nach einigen Tagen die Reaction fast stets, nach einigen Wochen nur bei einigen Versuchen und nach $^1/_2$—$^3/_4$ Jahre immer schwieriger, jedoch gelang es dem Vf. bei Ausdauer doch stets, endlich die Krystalle darzustellen. Getrocknetes pulverförmiges Menschenblut gab nach Tagen und Wochen die Reaction meistens bei der ersten Probe, nach $^1/_2$ Jahre wurden öfters auch vergebliche Proben angestellt.

Jedenfalls bieten bis jetzt die Blutkrystalle den bestimmten Beweis der Anwesenheit von Blut.

5. Reaction auf Guajactinctur. Die Reaction wird dadurch bewerkstelligt, dass man frische Guajactinctur, nach Anderen im Dunkeln aufbewahrte, mit etwas Aether oder Wasserstoffsuperoxyd und die Blut haltende Masse mit Wasser schüttelt, wobei ein Theil der wässerigen Flüssigkeit intensiv blau gefärbt wird. Bei alten Flecken auf Papier oder Holz genügt ein Befeuchten mit denselben Mitteln und dann Betupfen mit Papier, welches bei stärkerem Anpressen dann die blaue Farbe an den, den Blutfleck berührenden Stellen oder rings herum annimmt. Wie man leicht ermessen kann, beruht diese Reaction auf Ozon oder chemisch wirksamerem Sauerstoffe, dessen Thätigkeit namentlich auch Blutkörperchen äussern — in noch frischem Zustande. — Alte Blutflecken reagiren schon schwach, oft gar nicht. Was aber die Reaction überhaupt unbrauchbar macht, ist das gleiche Verhalten von Speichel, Schleim u. dergl., Vf hat es selbst bei Thon beobachtet. Die Reaction soll dann so ausgeführt werden, dass man den Gegenstand befeuchtet, Papier aufdrückt, je älter der Fleck, um so stärker und anhaltender, und nun auf das entfernte Fliesspapier etwas Guajactinctur mit Aether, oder besser Aether, welcher Wasserstoffsuperoxyd enthält, bringt, worauf die Stelle des Fleckes, oder die Grenze desselben blau wird. (Siehe das Nähere in der oben citirten Abhandlung.) Faulendes Blut giebt die Reaction überhaupt nicht, da dasselbe sich in einer der Oxydation entgegenwirkenden Zersetzung befindet. Als Ozonträger wird sonst auch vielfach Terpentinöl zum Zusatze empfohlen.

Bei frischem Blute verläuft die Reaction meistentheils gut, bei getrocknetem älteren langsamer, bei wenig trocknem Blute, z. B. nur dünn aufgetragenem, tritt dieselbe oft nicht mehr deutlich hervor, und nun nehmen die gleichen Wirkungen anderer Stoffe die Bedeutung für die Nachweisung von Blut hinweg. Auch hier würde demnach eine rückwirkende Schlussfolgerung die einzig brauchbare sein. Wird Blut durch Blutkrystalle zweifellos erwiesen, so kann die Reaction mit Guajac zur Bestätigung dienen, ihr Ausbleiben aber nichts Gegentheiliges bedeuten.

Spectralverhalten. Das Auftreten der sogen. Blutlinien in dem Spectrum ist eine äusserst brauchbare Reaction auch für die Nachweisung des Blutes in gerichtlichen Fällen, nur verlangt dieselbe natürlich flüssiges gelöstes Blut, und je nach der Verdünnung oder Concentration treten 1 oder 2 schwarze Linien in dem Spec-

trum hervor, bei sehr verdünnten Flüssigkeiten nimmt man eine stärkere Flüssigkeitsschicht zur Probe. Nach Preyer (Die Blutkrystalle, Jena 1871. 109) soll Blut noch in der Verdünnung 1:4500 Wasser bei 1 Cubcmtr. dicker Schicht erkannt werden können. Dass hier Reductionsmittel oder umgekehrt Oxydationsmittel, Kohlenoxydgas und dergl. besondere Erscheinungen hervorrufen, ist bekannt und soll jetzt nicht weiter besprochen werden. Ebenso giebt alkalihaltendes Blut eine starke schwarze Linie zwischen Roth u. Grün, und dies hat in sofern Bedeutung, als man trocknes Blut, selbst wenn Wasser nichts mehr aufweicht, noch in Alkali lösen und die Spectralreaction erhalten kann. Jedoch ändert sich bei dünn eingetrocknetem Blute der Farbstoff bald so, dass man auch mit Alkali kaum gefärbte Lösungen erhält und dann auch kaum oder nicht die Spectrallinie. Jedenfalls ist die Spectraluntersuchung ein wichtiges Hülfsmittel, Blut oder den Blutfarbstoff in Lösungen nachzuweisen.

Bei einer derartigen Prüfung kam jedoch folgendes interessante Verhalten zur Beobachtung. Ein grünlichgrauer Sommerrock war mit blutgefärbten Flecken reichlich versehen. Ein Theil derselben konnte mit Bestimmtheit als rothe Thonflecken, fest im Zeuge sitzend, erwiesen werden, namentlich bei sehr scharfer mikroskopischer Untersuchung. Bei einem kleinen Flecken wurden jedoch deutliche Blutkrystalle, durch Essigsäure etc. erhalten und somit die Gegenwart von Blut erwiesen. Das Zeug war reine Wolle, weshalb weder Stickstoff, noch Eisenreaction gebraucht werden konnten. Der Farbstoff war Indigo mit gelber Pflanzenfarbe. Um etwa anhaftendes Blut zu lösen, wurde mit dünnem Alkali das Zeug behandelt, nur wenig erwärmt, wobei sehr bald, namentlich bei dem Erkalten, eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde, welche die bei alkalischem Blute auftretende Blutlinie im Spectralapparate sofort und deutlich zeigte. Das wollene Zeug war sichtbar nicht angegriffen worden, die weiteren Reactionen auf Blut und der dunkel gefärbten alkalischen Lösung traten jedoch keineswegs mit der Bestimmtheit auf, wie sie bei derartiger Concentration hätten sein müssen und konnten wegen der Anwesenheit von wollenem Zeuge auch grossentheils angezweifelt werden. Wurde dasselbe Zeug nur kalt mit verdünntem Alkali behandelt, so entstand keine blutrothe, sondern nur eine grüne Lösung der Farbstoffe. Der mit dem Vf. gleichzeitig prüfende Hofapotheker Hüffner in Jena fand nun zufällig, dass die grüne Lösung bei längerem Erwärmen blutroth werde und erhielt, da ja die vorhandenen Farbstoffe schon erwiesen waren, die gleiche Reaction bei Kochen von Indigocarmin mit überschüssigem Alkali. Diese Farbenänderung ist bekannt und hat man dieselbe namentlich bei längerem Kochen von indigschwefelsaurem Kali mit Kalkwasser erhalten und das Product Purpurinschwefelsäure genannt, ohne dass nähere Eigenschaften bis jetzt bekannt sind. Diese blutrothe Flüssigkeit aus Indigo erhalten, gab dieselbe spectralanalytische Reaction wie alkalisches Blut. Die weiteren Versuche mit reinem Rockzeuge, mit gleich gefärbtem neuen etc. führten nun stets die spectralanalytische Blutreaction herbei, so dass auch bei dieser bis jetzt als sehr sicher bezeichneten Reaction, bei alkalischen u. gekochten Flüssigkeiten grosse Vorsicht in der Deutung zu beobachten ist.

Somit bleibt bis jetzt als alleinige, Blut beweisende Reaction die Bildung der durch Essigsäure zu gewinnenden Blutkrystalle — der Häminkrystalle — übrig, die anderen Mittel sind, abgesehen von der Beobachtung von Blutkörperchen, wohl sehr brauchbar zur Bestätigung und können vereint werthvolles Material zur Beurtheilung des Falles bieten, aber es kann nicht genug angerathen werden, selbst Einwürfe zu machen, zu kritisiren, um nicht vorgefasste Meinung sich einzuprägen. (Arch. Pharm. [3] 7. 537.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Verwendung von Mineralölen zur Erzeugung von Dampf; von WILLIAM GADD. Wenn auch augenblicklich kein Mangel an Steinkohlen herrscht und in Folge dessen die Kohlenpreise für jetzt nicht so hoch sind, als vor kurzer Zeit, so steht doch unleugbar ein wiederholtes Steigen derselben binnen verhältnissmässig kurzer Zeit in sicherer Aussicht, und somit ist die Frage von der Verwendbarkeit der Mineralöle als Brennmaterial um so wichtiger, als die zu befürchtende Preissteigerung der Kohlen aller Wahrscheinlichkeit nach durch ungünstige Verhältnisse des Arbeitsmarktes wenigstens auf einige Zeit eine ganz abnorme, ausserdem aber trotz der Existenz ausgedehnter Kohlenfelder mit zunehmender Tiefe der Gruben der Anbau derselben und die Förderung der Kohle immer schwieriger und kostspieliger werden wird. Torf und Braunkohle werden, wenn dieselben für häusliche und ökonomische Zwecke auch immerhin ihren Werth behalten, weder hinsichtlich der massenhaften Zufuhr, noch in Bezug auf Verwendbarkeit zu den verschiedenen Zwecken, die Steinkohle jemals vollständig ersetzen und zu dem „Brennmateriale der Zukunft" erhoben werden können; vielmehr ist der Vortragende durch anhaltende und eingehende Studien über diesen Gegenstand zu der festen Ueberzeugung gekommen, dass ein solcher „Brennstoff der unmittelbaren Zukunft" zur Erzeugung von Dampf für industrielle Zwecke in den Mineralölen zu suchen ist.

Die Bedingungen, denen ein Brennmaterial, welches mit der Steinkohle für die Verwendung im Grossen concurriren können soll, entsprechen muss, sind nachstehende. Zunächst muss es billiger und bei mindestens gleicher Leistungsfähigkeit von höchstens gleichem, besser aber noch von geringerem Volum sein, als die Steinkohle. Dann muss es in wenigstens ebenso grossen, wenn nicht noch grösseren Mengen vorhanden und ebenso leicht oder noch leichter zu beschaffen sein, als die letztere. Allen diesen Bedingungen aber entsprechen die Mineralöle, welche ausserdem vor der Steinkohle noch Vorzüge von ganz unermesslicher Wichtigkeit voraus haben. Für die Wichtigkeit der Verwendung vieler Mineralöle zu Heizzwecken im grossen Maassstabe dürften die zahlreichen auf Vorrichtungen zur Verbrennung von Mineralölen unter Dampfkesseln ertheilten Patente sprechen, bezüglich deren leider bemerkt werden muss, dass die meisten dieser Erfindungen nur sehr theilweise Resultate ermöglichten. Da der Brennwerth der ölförmigen Kohlenwasserstoffe bedeutend grösser ist, als der der Steinkohle, so ist, sobald die Möglichkeit u. praktische Ausführbarkeit einer vollständigen Verbrennung der ersteren gesichert ist, auch die grösste Billigkeit derselben festgestellt. Nach den zuverlässigen, auf officielle Ermittelungen sich stützenden Angaben SELWIN's ist auch eine mehr als ausreichende Production solcher Oele für England schon durch die unermesslichen, seine Küsten umgebenden Ablagerungen von ölhaltigen Schiefern ausser Frage gestellt; überdies werden dort bei der Fabrication zahlreicher anderer Erzeugnisse gewaltige Massen von Abfallproducten gewonnen, welche auf diesem Wege verwerthet werden könnten. Einige von den frühesten Versuchen, Mineralöle mit ökonomisch vortheilhaften Ergebnissen als Brennmaterial zu verwerthen, wurden mit Apparaten ausgeführt, welche wesentlich aus einer Reihe von ausgekehlten, in einer Art von schiefer Ebene angeordneten Stäben bestanden, denen entlang man das Oel laufen oder vielmehr tröpfeln liess, so dass es auf diesem Wege zur Verbrennung kam. Dieses System wurde in Form verschiedener, mannigfach abgeänderter Vorrichtungen ausgeführt; allein bei der Anwendung aller dieser, sowie verschiedener anderer Apparate, durch welche nicht eine vollständige Verbrennung des Materials vermittelt wurde, fand ein grosser Verlust durch Rauchbildung u. dgl. Statt. Den meisten Erfolg hat man ohne Zweifel bisher mit dem sogen. Düsengebläsesystem erzielt, welches durch SELWIN zu einem hohen Grade von Vollkommenheit ausgebildet worden ist. Auch die nach diesem Systeme construirten Verbrennungsapparate sind in den Einzelnheiten ihrer Einrichtungen mehrfach modificirt worden, doch stimmen sie im Principe sämmtlich überein. In den eigentlichen Verbrennungs- oder Ofenraum wird eine Düse eingeführt, in welche das zu verbrennende Oel durch Oeffnung eines Hahnes zugelassen wird. Gleichzeitig wird vom Dampfkessel aus in dieselbe Düse ein Dampfstrom eingeleitet, welcher das Oel in Form eines feinen Staubes in den Feuerzug mit sich fortreisst, wo das Brennmaterial sich entzündet und augenblicklich eine lange Flammenzunge bildet. So einfach dieses Verfahren zu sein scheint, so sind dabei doch manche Punkte zu beachten. Wird zunächst die Menge und die Kraft oder Spannung des zugeleiteten Wasserdampfes nicht sehr genau regulirt, so findet ein bedeutender Verlust an Brennstoff und eine im höchsten Grade lästige Rauchbildung Statt. Zweitens wird bei dieser Einrichtung weit mehr Dampf verbraucht, als erforderlich ist, und drittens wird die Verbrennung von einem sehr unangenehmen und störenden brausenden Geräusche begleitet. Diese Uebelstände werden nun, nach Angabe des Vortragenden, durch die Anwendung des im Nachstehenden beschriebenen, sehr einfachen, von GADD selbst construirten Apparates vermieden, mittels dessen sich sehr günstige Ergebnisse erzielen lassen. Ein aus Gusseisen oder feuerfestem Thon bestehendes, flaches, offenes Gefäss steht auf den Roststäben des Ofens und bedeckt dieselben. In und auf diesem Gefässe sind konisch geformte Vorsprünge in einer solchen Anzahl angebracht, wie sie für nothwendig befunden wird; dieselben sind mit durchgehenden Bohrungen versehen, um der zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung des Oeles in allen Theilen der Flammen nöthigen atmosphärischen Luft freien Zutritt zu gestatten.

Auf dem Boden dieses Gefässes liegt eine Reihe von kleinen Dampfröhren (etwa 13 Mmtr. weite eiserne Gasröhren sind dazu sehr zweckmässig zu verwenden), welche in den erforderlichen Abständen von feinen, zur Zuleitung dünner Dampfstrahlen dienenden Löchern durchbohrt sind. Dieses Röhrensystem steht durch ein besonderes Rohr mit dem Dampfkessel in Verbindung, und der Zutritt des Dampfes zu den einzelnen Röhren wird durch einen Ventil- oder einen Absperrhahn regulirt. Ein zweites Rohr vermittelt die Verbindung des Röhrensystemes mit dem Oelbehälter, ein drittes die Communication mit einem Wasserreservoir. Der Oelzufluss regulirt sich mit Hülfe eines Kugelventiles automatisch.

Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so lässt man etwas Wasser in das Gefäss eintreten und dann so viel Oel zufliessen, dass die Flüssigkeit in demselben ungefähr 9 bis 13 Mmtr. hoch steht; doch kommt es auf ein Mehr oder Weniger nicht so genau an. Dann zündet man das Oel an und lässt, sobald es gehörig im Brennen ist, Dampf zu. Die Intensität der dadurch entstandenen Flamme entspricht der Kraft und der Menge des zugelassenen Dampfes, indem bei jedem Drucke eine vollständige Verbrennung erfolgt. Selbstverständlich ist es beim Anheizen eines kalten Kessels nothwendig, den ersten dazu erforderlichen Dampf auf kurze Zeit von einem anderen Kessel zu entlehnen, oder aber auf Kosten von etwas Rauch einige Pfund Dampf direct zu erzeugen. Die vielleicht auffällig erscheinende Anwendung von Wasser ist namentlich beim Brennen von Schwerölen von grossem Vortheile, insofern dadurch, wie Gadd voraussetzte u. durch die Erfahrung bestätigt fand, eine vollständigere Verbrennung begünstigt wird. Das Oel sinkt als die schwerere Substanz zu Boden, das Wasser tritt an die Oberfläche und bildet auf dem ersteren eine Decke, welche die Verbrennung des inzwischen erhitzt werdenden Oeles so lange verzögert, bis es in Gasform entweicht, oder wenigstens bis es leichter geworden ist, wie es ursprünglich war. Ferner wird die Oberfläche der Flüssigkeit in Folge der durch den Dampf vermittelten continuirlichen Einwirkung der atmosphärischen Luft auf alle Theile der Flammen in solchem Grade abgekühlt, dass sie nicht ins Sieden gerathen kann, gleichviel wie heiss der über ihr befindliche Raum sein mag. Diese Verzögerung trägt nach Gadd's Ansicht zur ökonomischen Verwerthung des Brennmaterials in bedeutendem Maasse bei; indessen ist die Anwendung von Wasser bei manchen Oelen nicht erforderlich. Ueberhaupt können und müssen die besonderen Einzelnheiten dieses Verfahrens, der besonderen Beschaffenheit der zum Gebrauche bestimmten Oelsorte entsprechend, in verschiedener Weise abgeändert werden, so dass es sich sowohl den Leichtölen, als den Schwerölen anpassen lässt. Die bis jetzt von Gadd ausgeführten Versuche sind weder in Bezug auf den Maassstab, in welchem sie angestellt wurden, noch in Bezug auf die Länge der Zeit, in der er sie fortführte, so weit gediehen, dass er hinsichtlich der unter verschiedenen Bedingungen erreichbaren Temperaturen, sowie bezüglich der beobachteten Verdampfungskraft genaue Zahlenangaben zu machen im Stande wäre. Indessen wird das Ergebniss eines an freier Luft, ohne Beihülfe eines Feuerzuges ausgeführten Versuches eine annähernde Vorstellung von dem Werthe dieser Brennmaterialien, wenn sie in der angegebenen Weise zur Verwendung kommen, geben können. Als 1,2 Lit. Oel, von weniger als 5 Pf. Werth, zusammen mit Wasser in das Gefäss gegossen und angezündet wurde, erhielt Gadd mit Hülfe der Dampfstrahlen eine Flamme von 915 Mmtr. Länge, 685 Mmtr. Breite und 915 Mmtr. Höhe, welche mit diesen Dimensionen volle 13 Minuten brannte. Nun vergleiche man mit diesem Ergebnisse die Grösse und die Brenndauer einer Flamme, welche man mit einem für 5 Pf. käuflichen Steinkohlenquantum zu erzeugen im Stande ist.

Dem Gesagten zufolge haben wir in den Mineralölen, wenn dieselben in der angegebenen Weise zur Verwendung kommen, ein billiges und gleichzeitig in mindestens ebenso grossen Mengen, wie die Steinkohle in England, abgesehen von dem vom Auslande beziehbaren Bedarfe, zu beschaffendes Brennmaterial, welches ausserdem bei gleicher Leistungsfähigkeit beträchtlich weniger Raum einnimmt und leichter zu verpacken ist. Ein weiterer, nicht genug zu schätzender Vorzug desselben besteht darin, dass man bei Benutzung der Oele die Hitze des Feuers dauernd auf einem beliebigen Intensitätsgrade erhalten kann, was bei Anwendung von Steinkohle durchaus nicht zu erreichen ist, zumal da einem Steinkohlenfeuer bei jedem Aufgeben von frischen Kohlen plötzlich eine sehr beträchtliche Wärmemenge entzogen, dadurch aber ein Verlust im absoluten Wärmeeffecte verursacht wird, indem namentlich bei unachtsamer Kesselwartung die Temperatur sich bedeutend vermindert u. dadurch auch der Kessel eines Theiles seiner Wärme verlustig geht. Schliesslich gestattet der beschriebene Apparat (was keineswegs sein geringster Vorzug ist) ein selbstthätiges automatisches Schüren der einfachsten und wirksamsten Art, insofern, nachdem das Feuer Morgens angezündet worden, nur die Hähne regulirt werden brauchen, so dass ein einziger Mann eine ziemliche Anzahl von Kesseln zu bedienen im Stande ist, wodurch bedeutend an der bei den jetzigen Kesselfeuerungssystemen unentbehrlichen Menschenkraft erspart wird, ein Vorzug, der namentlich bei Dampfschiffen schwer ins Gewicht fallen dürfte.

Zum Schlusse bemerkt der Vf., dass wir seiner Ueberzeugung nach in den verschiedenen, direct oder aus Abfallstoffen erzeugten ölartigen Hydrocarburen ein allen zu seine Brauchbarkeit geknüpften Bedingungen durchaus entsprechendes Brennmaterial haben, dessen praktische Verwendung mittels eines Verfahrens wie das oben beschriebene zur Wirklichkeit gebracht werden kann. (Polyt. Journ. 218. 310.)

Beobachtungen über den Tabak, von E. Durrwell. Die besten Tabake haben, wie man sagt, weisse Asche. Alle Tabake nun, welche weisse Asche geben, sind reich an Natron- und Kalisalzen. Während ihrer Verbrennung blähen sich die Fiebern auf und veranlassen eine vollständige Verbrennung. In Folge dessen muss die Asche weiss sein. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24.** 450.)

Technische Notizen.

Zur Geschichte der Emaillen-Fabrication; von Sussmann-Hellborn. Wie die Anfänge des Filigrans verlieren sich auch die des Emaillirens, d. h. der Verzierung von Metallen durch Aufschmelzen eines mittels Metalloxyden gefärbten Glasflusses, in dem Dunkel der ältesten Culturepochen. Bei vielen Völkern des Alterthums lässt sich seine Verwendung zur Ausstattung metallener Geräthe und Schmucksachen nachweisen. Die ersten Spuren von Emaillen finden wir an den Mumien der alten Aegypter; auch auf Thonplatten, die in altassyrischen Städten gefunden sind, sowie auf griechischen und etruskischen Ohrgehängen zeigen sich Spuren äusserst kunstvoller Emaillen-Arbeit. Von den Aegyptern kam die Kunst des Emaillirens auf die Römer. Eine neue Blüthe erhielt sie ungefähr im 6. Jahrhundert bei den Byzantinern. Das Verfahren war hier derartig, dass auf einer Goldplatte die inneren und äusseren Umrisse einer Zeichnung durch Auflöthen von Drahtstückchen oder auf die Kante gestellten feinen goldenen Bändchen angegeben, und die dadurch gebildeten Abtheilungen, Zellen, mit buntem, meist durchsichtigem Email ausgeschmolzen wurden. Zu gleicher Zeit blühte die Kunst des Emaillirens auch in China u. Japan, wo man jedoch an Stelle des Goldgrundes einen solchen von Kupfer in Anwendung brachte. Um das 9. Jahrhundert kam die Kunst nach Italien, und trat hier in den Kreis der einer hohen Blüthe sich erfreuenden Technik des romanischen Kunstgewerbes. Zu gleicher Zeit wurden die Deutschen mit derselben bekannt und brachten sie vom Unterrhein aus nach Frankreich. Die höchste Blüthe erreichte die Kunst im 12. Jahrhundert in Italien und, merkwürdiger Weise, zu gleicher Zeit in Japan, obgleich die Technik beider Länder eine ganz verschiedene war. In den europäischen Ländern wandte man vorzugsweise das sogenannte Grubenemail an. Bei diesem arbeitete man mit Aussparung entweder der Umrisse oder des Grundes die Zeichnung vertieft in eine starke Metallplatte und schmolz die so erhaltenen Gruben mit buntem, undurchsichtigem Email aus. In China und Japan dagegen befestigte man das Email mittels eines Klebstoffes an den glatten Grund und ermöglichte es so, auch auf Porcellan mit Leichtigkeit Email anzubringen. Im Laufe der Zeit traten alsdann noch die verschiedensten Herstellungsarten auf, die jedoch meistens nur auf eine Künstelei hinausliefen. Nur zwei Arten wussten sich eine grössere Ausbreitung zu verschaffen. Der Vorzug der einen, des durchsichtigen Reliefemails, besteht darin, dass bei ihr eine bis dahin nie mögliche vollständige Rundung des Figürlichen erreicht werden kann. Es wurde nämlich hier die in ganz flachem Relief, meist auf einer Silberplatte ausgearbeitete Darstellung mit durchsichtigem Email überschmolzen u. durch die in Folge der wechselnden Höhe des Reliefs verschiedene Dicke der durchsichtigen Emailschicht eine passende Schattirung der Farben und eine vollkommene Rundung der Gestalten erzielt. Die Technik der vierten Art, des gemalten Emails, endlich bestand darin, dass man die Platte mit einer Schicht opalen, meist dunklen Emails überschmolz und die Zeichnung mit dem Pinsel auftrug. Gegenwärtig, wo die Kunst des Emaillirens einer neuen Blüthe entgegengeht, wendet man am meisten das Grubenemail an. So einfach an und für sich das Verfahren ist, so gehört doch eine vorzügliche Routine und Accuratesse dazu, Eigenschaften, durch die sich besonders die deutschen Emailarbeiter auszeichnen. (Ind.-Bl. **13.** 6.)

Seifenverfälschungen und Prüfung der Seife, von Ferd. Springmühl. Die Arten der Seifenverfälschung sind folgende:

1. Der Wassergehalt der Seife wird in übermässigem Grade erhöht, und durch Zusatz von Chemikalien, welche geeignet sind, Wasser in grosser Menge aufzunehmen, die Verdampfung des Wassers bis zu dem constanten Quantum verhindert, so dass durch längeres Lagern dennoch keine Seife resultirt, welche dem Normalproducte in seinem Wassergehalte entspricht, sondern weit mehr Wasser enthält und darum minderwerthig ist. 2. Das Gewicht wird durch Zusatz mineralischer, löslicher oder unlöslicher Stoffe erhöht und der Werth der Seife somit verringert.

Die künstliche Erhöhung des Wassergehaltes im Verein mit der Verfälschung durch werthlose Chemikalien liefert in vielen Fällen treffliche Resultate, und es kann uns nicht wundern, wenn die Fabrikanten, welche in dieser Weise ihre Kunden düpiren, ganz glänzende Geschäfte machen. — Die Verfälschung der Hausseife, der Toiletteseife, entzieht sich wohl im Grunde jeder Controle, da wohl nie die Hausfrau es der Mühe werth hält, die Seife chemisch untersuchen zu lassen, weil sie auch in den meisten Fällen keinen Verdacht schöpft, wenn ihre Seife nur gut schäumt und gut aussieht. Aber selbst die in der Technik in so grossen Mengen consumirten Seifen scheinen oft nicht chemisch untersucht zu werden, da sonst sicher des Oefteren Klagen an die Oeffentlichkeit dringen würden.

Vf. fand unter 100 Seifenproducten 8 Proben, welche offenbar und zweifellos absichtlich verfälscht waren und im Verkaufspreise ganz den unverfälschten gleich gehalten wurden, überdies 15 Proben, bei denen es unentschieden war, ob eine beabsichtigte Täuschung des Publikums vorlag.

Der Wassergehalt einer Seife kann schwanken zwischen 12 und 75 p. c., und Vf. hat gesehen, dass es äusserlich nicht zu erkennen ist, welche Seife 12 und welche 75 p. c. Wasser enthält, wenn der Wassergehalt in geeigneter Weise gedeckt wird. Wie gross demgemäss die Werthdifferenz zweier im Preise gleich stehender Seifen sein kann, ist leicht zu denken, und man kann behaupten, dass nirgend dem Betruge freiere Bahn bleibt als in der Seifenfabrication. Viele unreelle Seifensieder haben diese Thatsache gehörig auszubeuten gewusst und ungestraft den Consumenten Wasser und werthlose Chemikalien als Seife verkauft, um mehr als hundertprocentigen Gewinn zu erzielen.

Unter den Mitteln, den Wassergehalt einer Seife künstlich zu erhöhen und zu verdecken, fand Vf. am häufigsten gelatinöse Substanzen, welche das Verdampfungsvermögen in der Seife beeinträchtigen und als Füllungsmittel der Seife trefflich dienen.

Thonerdehydrat leistet hier die besten Dienste; Vf. fand es in sehr erheblichen Mengen in sechs Seifen vor, welche über 60 p. c. Wasser enthielten und von den Fabrikanten zu demselben Preise verkauft wurden, wie seitens Anderer eine Seife mit 24 p. c. Wassergehalt. — Wie das Thonerdehydrat beigemischt wurde, ist nicht zu constatiren, wahrscheinlich in gallertartigem Zustande, aus Alaun hergestellt, nach der Verseifung des Fettes. Wie schädlich die Thonerde überdies auf das ölsaure Alkali durch Zersetzung wirkt, ist bekannt, und wir sehen mit vollem Rechte in der Beimischung derselben zur Seife einen Betrug der Consumenten. Nicht minder verwerflich ist die Verfälschung durch andere gallertartige Substanzen, z. B. durch Kieselsäure oder organische Gallertkörper. Kieselsäure wird den Toiletteseifen öfters zur Erhöhung ihres Werthes zugesetzt, jedoch nur in geringer Menge und in Pulverform. Hiervon ist aber die Verfälschung mit Kieselsäure, welche gleichzeitig eine Deckung des Wassers bezwecken soll, sehr wohl zu unterscheiden. Die gelatinösen Substanzen; wie auch die Kieselsäure, Thonerde etc., weist man nach durch Auflösen der fein zertheilten Seife in Alkohol. Es bleibt die Verfälschungssubstanz zurück und man filtrirt die Lösung durch Fliesspapier, um alsdann den auf dem Filter bleibenden Rückstand näher zu untersuchen. Gelatinöse organische Stoffe extrahirt man aus demselben mit siedendem Wasser, während Thonerde, Kieselsäure etc. bei der Behandlung mit Wasser zurückbleiben. Dampft man die wässerige Lösung, welche man aus dem Rückstande erhalten hat, ein und trocknet im Wasserbade, so kann man die Menge der Gelatinesubstanz bestimmen. Sie ist stets ziemlich gering, weil sie nur zum Wasserhalten beigemischt wird. Die Kieselsäure, resp. Thonerde wird zur Bestimmung ihres Gewichtes getrocknet und im Platintiegel geglüht. Oftmals findet man die Kieselsäure in der Seife nicht als Gallerte, sondern in alkalischer Lösung vor, resp. an Kali oder Natron gebunden. Das Wasserglas ist nun allerdings nicht unbedingt als eine schädliche Beimengung der Seife zu betrachten, allein es ist dennoch dessen Zusatz bei Seifen, die nicht ausdrücklich als Wasserglasseifen verkauft werden, als Verfälschung anzusehen.

Will man in solchen mit kieselsaurem Kali oder Natron versetzten Seifen die Kieselsäure bestimmen, so muss man sie mit einer Säure abscheiden und wie oben angeführt, zur Trennung der Gallerte von der Seife verfahren.

Traganth, welcher von verschiedenen Analytikern als Beimengung zur Seife gefunden wurde, ist dem Vf. nicht vorgekommen; hingegen lagen ihm 2 Proben vor, welche Stärkemehl enthielten und eine erhebliche Anzahl von Seifen, in welchen grössere oder kleinere Quantitäten von Gyps, Kreide, Thon, phosphorsaurer Kalkerde, Schwerspath oder Blanc fixe sich vorfanden. (Schluss folgt.)

Panama-Essenz. Mit diesem Präparate, welches im Moniteur Ind.-Belge als Ersatz für Ochsengalle empfohlen wird, können Flecke aus allerlei Geweben entfernt u. getragene Kleider etc. gereinigt und gewaschen werden. Zum Entfernen von Flecken gebraucht man die Mischung unverdünnt, zum Reinigen von Kleidungsstücken mit 5 bis 6 Mal so viel Wasser. Zur Herstellung der Panama-Essenz werden 7 Kilogrm. weisse Marseiller Seife und 600 Grm. kohlensaures Natron in 100 Lit. heissem Wasser gelöst oder 7—8 Kilogrm. weiche Seife in 100 Liter heissem Wasser, dazu 500 Grm. Panamaholz-Extract gesetzt. Dies giebt Lösung Nr. 1. — In einem zweiten Gefässe werden 15 Liter Ochsen- oder Schafsgalle mit $1^1/_2$ Liter Ammoniak von 22° gemischt. Dieses erhitzt, abgeschöpft und nachdem es verkühlt ist, mit 15 Liter Weingeist von 90° versetzt. Dieses giebt Lösung Nr. 2. — $^1/_3$ der Lösung Nr. 1 und $^2/_3$ der Lösung Nr. 2 werden dann zusammengemischt und mit einer entsprechenden Quantität aromatischer Essenz versetzt, dienen sie zu dem oben genannten Zwecke für Haus und Toilette. (Ind.-Bl. 13. 9.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 5. **Chemisches** 2. Februar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslichen Körper, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Coulier, Notiz über eine *neue Eigenschaft der Luft.* Als Ergänzung zu seiner früheren Mittheilung über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1875. 657) macht Vf. jetzt noch folgende Beobachtungen bekannt. Wenn man in das Gefäss, welches die Luft enthält, in geeigneter Weise einen Platindraht einbringt und denselben einen Augenblick lang rothglühend macht, so wird die Luft activ. Die Wasserstoffflamme macht die Luft ebenfalls activ. Anfänglich hat Vf. diese Wirkung der Gegenwart von Arsen, Antimon oder eines Kohlenwasserstoffes zugeschrieben, allein Versuche mit vollkommen reinem Wasserstoffgase ergaben dasselbe Resultat. Die Nebelbildung in dem Luftgefässe erschien ebenso stark wie durch die Flamme eines kohlenstoffhaltigen Körpers. Wenn man inactive Luft durch eine Glasröhre leitet u. dieselbe von aussen her schwach erwärmt, so wird jene activ. Sauerstoff, Stickstoff (mittels Phosphors bereitet) und Wasserstoff werden durch Erhitzen activ. In letzterem Gase aber verschwinden die Nebel rasch wieder, während sie in den ersteren Gasen, sowie in Luft ziemlich lange Zeit fortbestehen. Wenn bei diesen Versuchen die active Luft durch Baumwolle filtrirt wird, so verliert sie ihre Activität. In seiner oben citirten Mittheilung hat Vf. die Erscheinung auf das Vorhandensein fester Körperpartikelchen zurückführen zu müssen geglaubt, welche nach den früheren Versuchen nicht wohl etwas Anderes sein konnten als Kohle. Der vorliegende Versuch dagegen lässt diese Erklärung als unzulänglich erscheinen, und die wahre Ursache erscheint demnach unbekannt. Vf. weist noch darauf hin, dass sich überhitzte Luft in hygieinischer Beziehung wesentlich anders verhält als gelinde erwärmte, und dass dieser Umstand vielleicht auf einer ähnlichen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Luft durch Erwärmung beruhen mag, wie solche durch die vorliegenden Versuche constatirt wird. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22.** 254.)

Ed. Jannettaz, Ueber die *Fortpflanzung der Wärme in den geschichteten Gesteinen.* (C. r. **81.** 1254.)

de Coppet, *Theorie der Ueberschmelzung und Uebersättigung* nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie. (Ann. Chim. Phys. [5] **6.** 275.)

L. Cailletet, Ueber den *Einfluss des Druckes auf die Verbrennung.* (Ann. Chim. Phys. [5] **6.** 429; C.-Bl. 1875. 193.)

J. Kerr, Ueber eine *neue Relation zwischen Elektricität und Licht.* (Philos. Mag. [4] **50.** 337.)

A. Achard, Von *Differentialmanometern* mit zwei Flüssigkeiten. (Pogg. Ann. **156.** 417.)

J. Sedlaczek, Neue *Stossmaschine.* (Pogg. Ann. **156.** 476.)

R. Parish, *Waage zur Bestimmung des spec. Gewichtes.* (Americ. Journ. [3] **10.** 352.)

Rob. Muencke, Ein *Gaswaschapparat* als Aufsatz für Gasentwickelungsgefässe. Ztschr. anal. Chem. **15.** 62.)

2. Allgemeine Chemie.

O. J. Lodge, Ueber *Knoten und Schleifen in Bezug auf die Schreibweise chemischer Formeln*. (Phil. Mag. [4] **50**. 367.)

D. C. Hodges, Ueber die *arithmetischen Relationen zwischen den Atomgewichten*. (Amer. Journ. [3] **10**. 277.)

A. Kundt und **E. Warburg**, *Erwiderung* gegen **Naumann**, C.-Bl. 1875. 689. (Ber. Ch. Ges. **8**. 1514.)

Th. Schlösing, Ueber den *Austausch des atmosphärischen Ammoniaks zwischen den natürlichen Wässern und der Atmosphäre*. Früher (C.-Bl. 1875. 614) hat Vf. diese Erscheinung als eine Folge des Spannungsgleichgewichtes des Ammoniaks in Luft und Wasser aufgefasst und eine Methode angegeben, um dasselbe numerisch zu bestimmen. Diese besteht darin, dass man bei einer bekannten Temperatur einerseits eine Erde, reines Wasser und Meerwasser, und andererseits reine Luft mit einem geringen aber bekannten Zuflusse von Ammoniak in Berührung setzt; sobald das ammoniakalische Spannungsgleichgewicht hergestellt ist, bestimmt man das Ammoniak in der Erde oder im Wasser u. durch eine einfache Rechnung findet man hierdurch die Vertheilung des Ammoniaks zwischen Luft und dem anderen Mittel für eine bekannte Temperatur und Spannung. Bekanntlich sind die Gasmengen, welche sich in einer Flüssigkeit lösen, proportional den Spannungen des Gases, wenn die Temperatur unverändert bleibt. Dieses Gesetz vereinfacht die Untersuchung über die Löslichkeit der Gase, indem sie dieselben auf die Bestimmung eines Coëfficienten als Function der Temperatur zurückführt; allein für sehr schwache Spannungen hat das Gesetz noch nicht verificirt werden können, und man ist ohne Weiteres nicht berechtigt, seine Gültigkeit auch für den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung anzunehmen, wo die Tension des Ammoniaks nicht mehr als einige hundert Milliontel der atmosphärischen Spannung beträgt. Daher mussten über diese Frage zuvor experimentelle Untersuchungen angestellt werden. Die folgenden Resultate zeigen, dass das Absorptionsgesetz auf sehr schwache Spannungen von kohlensäurehaltigem Ammoniak, in welchem Zustande es sich in der Natur findet, keine Anwendung erleidet.

Kohlens. Ammoniak im Spannungsgleichgewichte in		Temperatur	Verhältniss: Ammoniak in 1 Lit. Luft : Ammoniak in 1 Lit. Wasser
1 Lit. Luft	1 Lit. Wasser		
0,001 Mgrm.	29,1 Mgrm.	18°	0,000034 Mgrm.
0,0005	18,7	„	0,000027
0,00025	6,1	„	0,000024
0,000075	3,7	„	0,000020
0,000025	1,4	„	0,000018
0,0001	76,3	„	0,000013
0,00045	45,4	„	0,000010
0,00020	27,3	„	0,000007

Nach dem obigen Absorptionsgesetze müssten die Mengen Ammoniak in dem gleichen Volum Luft und Wasser für eine bestimmte Temperatur immer in demselben Verhältnisse stehen. Allein wie die Versuche zeigen, ist dieses Verhältniss variabel. Es nimmt ab mit dem Ammoniakgehalte der Luft. Hiernach wird es nöthig, bei Untersuchungen der vorliegenden Art den Einfluss zweier Variabeln zu bestimmen, nämlich der Temperatur und der Spannung. Vf. hat deshalb 4 Versuchsreihen ausgeführt:

Ammoniakgeh. in 1 Cmtr. Luft	1,00 Mgrm.	0,45 Mgrm.	0,25 Mgrm.	0,06 Mgrm.
Temperat. variirend zwischen *	0° u. 26,5°	—	—	—

Als Vf. sich mit diesen Untersuchungen zu beschäftigen begann, war er noch nicht im Besitze genauer Angaben über den Ammoniakgehalt der Atmosphäre. Seitdem hat er erkannt, dass derselbe zwischen 0,5 und 10 hundertstel Milligrm. in 1 Cmtr. schwankt. Man sieht hiernach, dass die Ammoniakmengen, welche den ersten drei Versuchsreihen zu Grunde gelegt worden sind, sehr weit die in der Atmosphäre wirklich vorkommenden überschreiten: Die Resultate dieser drei Reihen haben daher nur ein theoretisches Interesse, die der vierten Reihe aber entsprechen den natürlichen Zuständen. Die Resultate sind folgende:

---

* Da die Temperatur des Meerwassers nie über 26,6° steigt, so hat Vf. die Versuche auch nicht auf höhere Temperaturen ausgedehnt.

Ammoniak in 1 Cmtr. Luft	Temperatur	Ammoniak in 1 Lit. Wasser	
0,06 Mgrm.	5,3°	11,76 Mgrm.	Meerwasser
—	13,2	4,21 „	
—	20,2	2,45 „	
—	26,7	1,85 „	
—	5,8	11,58 „	Reines Wasser.
—	7,6	7,41 „	
—	12,7	5,08 „	
—	20,0	2,56 „	

Später gedenkt Vf. noch zwei andere Reihen für 0,04 und 0,02 Mgrm. auszuführen.

Aus diesen Versuchen lässt sich Folgendes schliessen:

1. Für eine und dieselbe Spannung des Ammoniaks in der Luft nimmt die Menge des im Wasser nach Herstellung des Gleichgewichtes gelösten Ammoniaks in dem Maasse ab, wie die Temperatur zunimmt. — 2. Wenn demnach zwei Wasserflächen, die eine warm und die andere kalt, die gleiche Menge Ammoniak enthalten, so muss die Luft, welche über der ersten liegt, viel reicher an Ammoniak werden als die über der letzteren ruhende; es ist daher anzunehmen, dass die Atmosphäre in den Tropen reicher an Ammoniak ist als die in den gemässigten und kalten Zonen. 3. Die für Meerwasser und reines Wasser erhaltenen Zahlen stehen einander sehr nahe. 4. Vf. hat durch den Versuch bewiesen, dass auch sehr geringe Mengen von kohlensaurem Ammoniak im Meerwasser eine Spannung besitzen ebenso wie in reinem Wasser und dass dasselbe demnach in die Luft diffundiren kann. Er hebt dieses Resultat nicht etwa als besonders neu oder unvorhergesehen hervor, sondern nur deshalb, um einem Widerspruche zu begegnen, den Dehérain gegen des Vfs. frühere Untersuchungen über die Circulation des Ammoniaks an der Oberfläche des Erdkörpers erhoben hat. Dehérain nämlich versucht zu zeigen, dass das Ammoniak im Meerwasser sich in Form eines beständigen Salzes befindet und ganz und gar keine Flüchtigkeit besitzt. Es ist klar, dass, wenn D. Recht hätte, die Anschauungen des Vfs. mit einem Schlage werthlos sein würden. Allein D's. Behauptung widerlegt sich schon durch sehr einfache bekannte chemische Thatsachen und besonders durch die neueren Untersuchungen von Berthelot über die Verdrängung des Ammoniaks durch starke Basen. Deshalb beharrt Vf. auf seiner Annahme von der Verflüchtigung des Ammoniaks aus dem Wasser, auf welchem Punkte eben seine ganze Theorie beruht. In einer späteren Arbeit gedenkt er zu zeigen, dass seine Untersuchungen über den Austausch des Ammoniaks zwischen Luft, Regen, Thau u. Nebel ganz im Einklange mit bekannten Beobachtungsresultaten stehen. (C. r. 81. 1252.)

3. Anorganische Chemie.

S. Kern, *Reinigung des Schwefelkohlenstoffes.* Anstatt wie üblich den Schwefelkohlenstoff mit einem Quecksilbersalze zu schütteln, empfiehlt Vf. hierzu gepulvertes salpeters. Blei und etwas metallisches Blei. Man erneuert das Salz so lange, als es sich noch schwärzt. Dann wird die Flüssigkeit decantirt und destillirt. (Chem. N. 32. 163.)

Em. Mc. Ivor, Ueber die *Zersetzung von Antimon- und Wismuthtrichlorid.* Wenn man eine conc. Lösung von Antimontrichlorid mit siedendem Wasser verdünnt, bis dieselbe sich zu trüben beginnt, und dann einige Tropfen Salzsäure zusetzt, um die Trübung zu beseitigen, so erstarrt die Masse beim Abkühlen ganz und gar zu amorphem Oxychlorid, welches beim Erhitzen auf 100° eine vollkommen klare Lösung giebt, aus der sich beim Abkühlen das Oxychlorid wieder abscheidet. Die Analyse ergab die Formel $Sb_4Cl_2O_5$. Wird conc. Salzsäure mit diesem Antimonoxychloride heiss gesättigt und die Lösung abgekühlt, so entsteht ein Oxychlorid, welches weniger Chlor enthält. Wird eine Lösung von Wismuthchlorid mit siedendem Wasser versetzt, bis ein permanenter Niederschlag von Oxychlorid erscheint, so scheidet sich beim Abkühlen wenig oder gar kein Oxychlorid mehr aus. (Chem. N. 32. 229.)

F. H. Storer, *Ammoniak als constanter Gemengtheil der Schwefelsäure.* (Amer. Journ. [3] 10. 438.)

Em. Mc. Ivor, Ueber die *Fluorverbindungen des Arsens, Phosphors und Jods.* Trifluorarsen wurde durch Destilliren einer Mischung von Chlorarsen, Fluorcalcium u. Schwefels. erhalten; gleichfalls durch Einwirkung von Tribromarsen auf Fluorammonium. Es ist eine an der Luft dichte Dämpfe ausstossende farblose Flüssigkeit, die im trocknen Zustande Glas nicht angreift. Trifluorphosphor entsteht durch Behandlung von Fluorarsen mit Tribromphosphor; es siedet bei etwa 60° Pentafluorjod wurde durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber gewonnen; es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei —20° noch nicht fest wird u. durch Wasser mit Heftigkeit zersetzt wird. Auch die Aethyl- und Methylverbindungen von Fluor wurden dargestellt. (Chem. N. 32. 232; Ber. Chem. Ges. 8. 1466.)

Thorpe, Ueber *Fluorarsen* u. *Fluorphosphor.* Trifluorarsen und Phosphortrichlorid

mischen sich nicht; bei gelindem Erwärmen entweichen Gase und der Rückstand besteht aus Trichlorarsen. Nimmt man statt des Trichlorids Phosphorpentachlorid, so tritt eine sehr energische Reaction ein nach der Gleichung:

$$3PCl_5 + 5AsF_3 = 3PF_5 + 5AsCl_3.$$

Das Phosphorpentafluorid ist ein Gas, welches in Berührung mit Luft starke Nebel bildet und durch Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Phosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Die Dampfdichte wurde bestimmt und mit der theoretischen (63) gut übereinstimmend gefunden. (Chem. N. **32**. 232.)

Em. Mc. Ivor, Ueber *Antimontrijodid*. Mengt man Antimon und Jod in den entsprechenden Mengen und erhitzt gelinde, so sublimirt das Trijodid. Dasselbe schmilzt bei 164,4°. Ein Pentajodid konnte durch directe Einwirkung von Jod auf Antimon nicht gewonnen werden. (Chem. N. **32**. 232.)

4. Organische Chemie.

O. Wallach, Ueber *Amidine*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1575.)

W. Augustin und **Jul. Post**, Zur Frage über den *Einfluss von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandtheilen bei dem Eintritte neuer Gruppen*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1557.)

Berthelot, Versuche über die *Oxydation organischer Substanzen durch übermangansaures Kali*. Wenn man Acetylen durch eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali leitet, so entsteht Oxalsäure und etwas Kohlensäure; durch darauf folgendes Ansäuren der Lösung tritt vollständige Oxydation ein. Das Acetylen lässt sich auf diese Weise quantitativ bestimmen. Aldehyd mit stark saurem Permanganat behandelt, absorbirt in der Kälte 2 Aeq. Sauerstoff und giebt Essigsäure, doch ist hierzu etwa drei Mal so viel der oxydirenden Lösung nöthig, als die Theorie verlangt; hierbei entsteht nicht ein Manganoxydulsalz, sondern höhere Oxydationsstufen, die durch den Aldehyd in der Kälte nicht weiter reducirt werden. Aus diesem Grunde ist auch ein Ueberschuss des Oxydationsmittels nöthig. Isopropylalkohol wird durch übermangansaures Kali nur sehr unvollkommen oxydirt und verwandelt sich nur sehr allmälig in Aceton. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 530.)

E. Fischer, Ueber die *Hydrazinverbindungen der Fettreihe*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1587.)

P. Haubst, Einwirkung von *unterchloriger Säure auf Valerylen*. Hierbei findet nicht directe Addition Statt, sondern es entsteht ein Körper von der Zusammensetzung der Monochlorbuttersäure, $C_4H_7ClO_2$. Spec. Gew. 1,065 bei 15°. Mit stark sauren Eigenschaften begabt und Silbersalze reducirend. (Chem. N. **32**. 252.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Ueber die *Zersetzung des Alkohols und seiner Homologen durch die vereinigte Wirkung von Aluminium und dessen Halogenverbindungen*. Wenn Jod in Alkohol gelöst u. auf fein vertheiltes Aluminium gegossen wird, so tritt eine lebhafte Reaction ein und Wasserstoff entwickelt sich in reichlicher Menge. Der teigige Rückstand giebt beim Erhitzen auf 100° Alkohol ab u. hinterlässt eine feste Masse, welche bei 275° flüssig wird, worauf Alkohol und ein öliger jodhaltender Körper überdestilliren. Der geschmolzene Rückstand zersetzt sich bei noch höherer Temperatur unter Bildung von Alkohol, Aethylen und Aluminiumoxyd; bei vermindertem Drucke aber sublimirt ein grünlich weisser fester Körper, welcher sich bei der Analyse als *Aluminiumäthylat*, $Al_2(C_2H_5O)_6$, erwies. Dies ist nächst dem Kakodyloxyd der zweite metallorganische Körper, welcher Sauerstoff enthält und flüchtig ist. Amylalkohol verhält sich dem Aethylalkohol analog. (Chem. N. **32**. 277.)

E. Neison, Ueber die *Sebacinsäureäther der fetten Alkohole*. Vf. beschreibt die Methoden, welche er angewendet hat, um diese Verbindungen darzustellen, sowie die Eigenschaften der erhaltenen Producte. Der Sebacinsäuremethyläther wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Lösung von Sebacinsäure in Methylalkohol erhalten. Derselbe krystallisirt in Nadeln und Tafeln, welche bei 38° schmelzen und bei 287° sieden. Hierbei tritt aber sogleich Zersetzung ein. Der Sebacinsäureäthyläther wurde erhalten durch Einleiten eines Chlorwasserstoffstromes in eine alkoholische Lösung der Säure. Er schmilzt bei 35° und siedet bei 307°. Hierbei entsteht auch ein saurer Sebacinsäureäthyläther, doch in verhältnissmässig geringer Menge. Der Amyläther wird in ähnlicher Weise wie der vorige dargestellt; er bildet eine ölige, bei 366° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,951 bei 18°. Auch hier wurde ein saurer Aether erhalten. (Chem. N. **32**. 298.)

J. A. R. Smit, *Darstellung von essigsaurem Ammonium*. Man stellt dieses Salz gewöhnlich durch Sättigung von Eisessig mit Ammoniak dar. Vf. hat auf folgende Weise grosse Mengen krystallisirten essigs. Ammoniaks erhalten. In einem geräumigen Ballon wird Eisessig im Wasserbade erhitzt und darauf mit kleinen Mengen festen kohlens. Ammoniums versetzt. Die Stücke des letzteren lösen sich unter lebhaftem Aufbrausen und man kann auf diese Weise in kurzer Zeit grosse Mengen von Essigsäure neutralisiren. Aus der abgekühlten Flüssigkeit scheiden sich nach längerer Ruhe reichliche Mengen des Salzes ab. Der Vorgang bei der Reaction besteht darin, dass sich das kohlensaure Ammonium bei der Versuchstemperatur nach der Gleichung $(NH_4)HCO_3 = H_2O + CO_2 + NH_3$ in Kohlen-

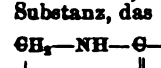
säure, Wasser und Ammoniak zersetzt. Es ist also ganz dasselbe, als ob man einen Strom von Ammoniak und Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitete, von welchen das letztere Gas unabsorbirt bleibt. Das entstandene Ammoniumacetat bleibt bei der Versuchstemperatur in geschmolzenem Zustande. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 539.)

R. Engel, Ueber die *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cyanessigsäure*. Durch Behandlung von Cyanessigsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erhielt Vf. *Alanin* nach der Gleichung:

$$CN.CH_2.CO_2H + 2H_2 = CH_2N.CH_2.CO_2H.$$

(Ber. Chem. Ges. **8**. 1597.)

R. Engel, Ueber eine *Verbindung von Cyanamid mit Taurin*. Beide Körper verbinden sich, wenn man sie in wässeriger Lösung 5—6 Tage lang auf 100° erhitzt. Die neue Substanz, das *Taurokreatin* oder vielmehr *Tauroglykocyamin*



scheidet sich beim Erkalten ab u. wird durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung krystallisirt das Tauroglykocyamin in verworrenen Krystallblättchen, welche in trockener Luft trübe werden und in ein weisses Pulver zerfallen. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Aus heisser Lösung scheidet es sich in harten, undurchsichtigen Krystallen ab, welche kein Wasser enthalten. Das Tauroglykocyamin löst sich bei 21° in 25,6 Thln. Wasser, es ist dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt gegen 260°. Kali- und Barythydrat zerlegen es in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin. Mit Silber und Quecksilberoxyd geht es, ähnlich wie das Kreatin, Verbindungen ein. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1597.)

A. Clermont, Ueber eine neue *Methode der Darstellung der Trichloressigsäure*. In einer früheren Notiz (C.-Bl. 1872. 470) hat Vf. gezeigt, dass, wenn man ein Gemenge zweier concentrirter Lösungen von übermangans. Kali u. Chloralhydrat zu gleichen Aequivalenten mischt, neutrales trichloressigs. Kalium entsteht. Verdoppelt man hierbei die Menge des Chloralhydrates, so erhält man das saure Salz. Dieses Verhalten kann dazu dienen, auf leichte Weise die Trichloressigsäure in freiem Zustande zu erhalten. Es genügt in der That, nach vollendeter Reaction das dabei gebildete braune Manganoxyd durch Asbest abzufiltriren, dann eine conc. Lösung von Phosphorsäure hinzuzufügen und zu destilliren. Sobald das Thermometer auf 195° gestiegen ist, besteht alles Uebergehende aus reiner Trichloressigsäure, welche bei 44,8° krystallisirt. Die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindungen der Trichloressigsäure mit Basen schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in einfachere Verbindungen zerfallen, könnte als ein Hinderniss von dieser Darstellungsart erscheinen, allein bei Gegenwart von Phosphorsäure erweist sich die Säure als sehr beständig. (C. r. **81**. 1270.)

C. Böttinger, *Zersetzung des brenztraubens. Bariums* durch Kochen mit Wasser. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1583.)

W. Bremer, Ueber die *optisch wirksamen Aepfelsäuren*. Die rechtsdrehende aus rechtsdrehender Weinsäure mittels Jodwasserstoff bereitete Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen + 3,157°, eine Zahl von gleicher Grösse, aber entgegengesetztem Zeichen wie das Rotationsvermögen der Aepfelsäure aus Vogelbeeren — 3,299°. Die aus Traubensäure durch Reduction bereitete Aepfelsäure ist inactiv; sie besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung von rechts- und linksdrehender Aepfelsäure. Das saure Ammoniumsalz der rechtsdrehenden Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen + 7,912°, u. merkwürdigerweise zeigt das direct dargestellte entsprechende Salz der linksdrehenden Aepfelsäure eine kleinere spezifische Drehung, nämlich 5,93°. Diese beiden Salze besitzen daher nicht dieselbe Constitution, und da theoretisch zwei isomere saure Ammoniumsalze der Aepfelsäure existiren können, so ist es wahrscheinlich, dass die folgenden Formeln die Constitution derselben ausdrücken: $CO_2.NH_4—CH.OH.—CH_2—CO_2H$ und $CO_2H—CH.OH—CH_2—CO_2.NH_4$. In der That ist es dem Vf. gelungen, ein zweites Ammoniumsalz der linksdrehenden Aepfelsäure zu erhalten, indem er die Säure zuerst in das saure Calciumsalz überführte, dieses mit Ammoniak neutralisirte u. dann den Kalk genau mit Oxalsäure ausfällte; das so erhaltene saure Ammoniumsalz zeigt nun das Rotationsvermögen —7,816°, von gleicher Grösse aber entgegengesetztem Zeichen wie die oben für das Salz der rechtsdrehenden Aepfelsäure angeführte Zahl. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1594.)

R. Waringten, Zur Chemie der *Weinsäure und Citronensäure*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 925.)

O. Wallach, Ueber *Chloralid*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1578.)

A. Pinner, Mittheilung über das *Crotonchloral*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1561.)

P. P. Bedson, Ueber einige *Verbindungen von Aether mit wasserfreien Metallchloriden*. Wenn Aether mit Vanadoxychlorid 2 oder 3 Stunden lang auf 70° erhitzt wird, so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $VCl_3C_4H_{10}O_2$ in langen nadelförmigen Krystallen, die bei 20° schmelzen. Diese sind übrigens sehr unbeständig und erleiden leicht Zersetzung. Aether wirkt heftig auf Titantetrachlorid ein und giebt damit eine Verbindung $TiCl_4,C_4H_{10}O_2$, welche eine gelbe, bei 45° schmelzende und bei 120° siedende Krystall-

masse darstellt. Zugleich entsteht $TiCl_3(OC_2H_5)$, welches Vf. Titantrichlorhydrin nennt; dasselbe schmilzt bei 78° und siedet bei 188°. (Chem. N. **32**. 299.)

L. Barth, Ueber *Tetramethylammoniumeisencyanür*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1844; C.-Bl. 1875.

W. J. Lewis, Ueber die *Krystallform des Leukaurins*. Dasselbe krystallisirt im rhombischen System: a : b : c = 0,6217 : 1 : 0,4163. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 1147.)

A. R. Smit, *Darstellung von Acetamid*. Dasselbe stellt man gewöhnlich durch Destillation von essigs. Ammonium dar. Hierbei entwickelt sich freies Ammoniak, später krystallisirbare Essigsäure und erst bei 200—222° geht Acetamid über, welches man durch eine zweite Destillation reinigt. Die unterhalb 200° übergehenden Producte, welche immer stark sauer sind, können nach der Neutralisation mit Ammoniak eine neue Menge Acetamid liefern. Anstatt Ammoniak hierzu anzuwenden, schlägt Vf. vor, kohlensaures Ammonium zu nehmen. Man erhitzt das Destillationsproduct im Wasserbade und neutralisirt durch Hinzufügen kleiner Stücken des Ammoniumsalzes. Hierauf lässt es sich durch Destillation in Acetamid verwandeln. Verfährt man in der angegebenen Weise, so gelingt es in verhältnissmässig kurzer Zeit grosse Mengen von Acetamid herzustellen, und die Ausbeute ist fast der Theorie entsprechend. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 540.)

E. Hardy, Ueber *Jaborandi (Pilocarpus pinnatus)*. Man hat verschiedene Pflanzen mit dem Namen Jaborandi bezeichnet. Die eine von ihnen wurde durch Cutinho in Europa eingeführt und ist bemerkenswerth durch ihre physiologischen Eigenschaften. Nach Baillon gehört sie zur Familie der Rutaceen und ist der von Planchon beschriebene Pilocarpus pinnatifolius oder pinnatus. Eine Infusion von 4 Grm. Blätter dieser Pflanze bringt beim Menschen eine beträchtliche Schweiss- und Speichelabsonderung hervor. Hardy und Ball haben festgestellt, dass die Urinabsonderung ab- und der Gehalt des Schweisses an Harnstoff zunimmt. Die Blätter und Stengel dieser Pflanze liefern u. A. ein Alkaloid, das *Pilocarpin* und ein eigenthümliches ätherisches Oel. Das Pilocarpin ist der active Theil der Pflanze. Es kann durch verschiedene Methoden gewonnen werden. Das folgende Verfahren giebt gute Resultate. Man stellt zuerst ein wässeriges und darauf ein alkoholisches Extract der Blätter und Stengel dar, nimmt mit Wasser auf, fällt durch ammoniakalisches Bleiacetat, filtrirt, beseitigt den Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff und gewinnt so das unkrystallisirbare Acetat des Pilocarpins. Man fügt der Lösung Quecksilberchlorid hinzu, wodurch sich ein Doppelsalz von Quecksilber und Pilocarpin bildet, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und gewinnt dadurch das Chlorhydrat des Pilocarpins in Lösung. Um die Base selbst abzuscheiden, zersetzt man das Salz durch Ammoniak bei Gegenwart von überschüssigem Chloroform. Das Chloroform wird verdampft u. hinterlässt das freie Pilocarpin. Ein einfacheres Verfahren, letzteres zu erhalten, besteht darin, eine Infusion der Blätter zur Syrupdicke einzudampfen, mit überschüssiger Magnesia zu mischen, vollständig einzutrocknen, mit Chloroform aufzunehmen, das Chloroform zu verdampfen und wiederum mit Wasser aufzunehmen; die Lösung bringt man sodann ins Vacuum, wo nach Verdunstung des Wassers die Base als eine farblose, klebrige, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse zurückbleibt. Das Pilocarpin giebt mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze; das essigs. und das oxals. Salz scheinen nicht zu krystallisiren. Seit dem Bekanntwerden der Extractionsmethode von Duquesnel und Gerrard (Soc. de biol. 1875) sind noch verschiedene andere Methoden zur Gewinnung des Pilocarpins vorgeschlagen worden. Auch nach diesen erhält man das Alkaloid als eine dickflüssige klebrige Masse mit krystallisirbaren Salzen. Unter Mitwirkung von Bochefontaine ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass das Pilocarpin auf das Herz und die Drüsen eine ähnliche Wirkung ausübt wie die Infusion von Jaborandi u. dass es auch dieselbe antagonistische Wirkung mit den Atropinsalzen besitzt. Nach Injection einer Lösung von Pilocarpin in den Schenkel eines Frosches, dessen Herz blossgelegt war, hören die Bewegungen bald auf, und wenn man dann in den gesunden Schenkel etwas Atropin einführt, so beginnt das Herz von Neuem zu schlagen. In die Venen eines Hundes gespritzt bewirkt das Pilocarpin sofort einen reichlichen Speichelabfluss, welcher mehrere Stunden lang andauert; sobald man darauf Atropin unter die Haut des Thieres spritzt, hört die Speichelabsonderung sofort auf. Die Blätter von Pilocarpus pinnatus geben bei der Destillation mit Wasser ein Oel, welches man leicht mittels einer florentinischen Flasche sammeln kann. 10 Klgr. Blätter geben 56 Grm. rohes Oel. Durch fractionirte Destillation liess sich dieses Oel in verschiedene Producte scheiden. Der grössere Theil ging zwischen 176 und 182° über. Aber trotz wiederholter Rectificationen gelang es doch nicht, den Siedepunkt vollständig constant zu erhalten. Er scheint ungefähr bei 178° zu liegen, das Thermometer steigt hierauf rasch und bei 250—251° erhält man ein anderes farbloses Destillat. Das Thermometer steigt dann abermals und zuletzt geht noch eine weniger leicht bewegliche, schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit über, welche nach einigen Tagen vollständig zu einer farblosen durchscheinenden Krystallmasse erstarrt. Der bei 178° siedende Antheil des Oeles, das *Pilocarpen*, ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,852 bei 18°. Seine Formel berechnet sich aus der Elementarzusammensetzung und der Dampf-

dichte 4,5 auf $C_{10}H_{16}$. Es gehört sonach der Classe der Terpene an. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts: $(\alpha)_D = +1{,}21$. Das Pilocarpen absorbirt in reichlicher Menge Chlorwasserstoffgas. 1,5 C.-C. desselben wurden in 4—5 C.-C. Aether gelöst und dadurch ein langsamer regelmässiger Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geleitet, so lange noch Absorption Statt fand. Die Flüssigkeit färbte sich bräunlich u. erstarrte beim freiwilligen Verdunsten nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, während nur noch eine geringe Menge davon flüssig blieb. Die durch Abpressen getrennten Krystalle wogen 1 Grm. und waren schwach gefärbt. Man erhielt sie in vollkommen farblosem Zustande durch Umkrystallisiren aus Aether. Schmelzp. derselben 49,5°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}.2HCl$. Die Substanz ist also das *Dichlorhydrat des Pilocarpens*. Um zu bestimmen, ob dieses Dichlorhydrat identisch oder isomer mit dem Terpentindichlorhydrat ist, wurde letzteres aus den Destillationsproducten von Kautschuk dargestellt. Dasselbe gab die für das Terpentindichlorhydrat charakteristische Farbenreaction Riban's. Hierauf setzte man dem aus Pilocarpus gewonnenen Dichlorhydrat eine Spur von Eisenchloridlösung hinzu, erhitzte gelinde und sah eine Rosafärbung auftreten, welche bald in Violet u. Blau überging. In der Absicht, das Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}.HCl$ darzustellen, leitete man durch 5,4 Grm. Pilocarpen, welche durch eine Kältemischung abgekühlt wurden, Chlorwasserstoffgas. Zuerst färbte sich das Oel braun u. erstarrte nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfloss diese wieder und einige Tropfen der so entstandenen Flüssigkeit auf einem Uhrglase mit einem Krystall von Terebenthendichlorhydrat in Berührung gebracht krystallisirten unter Zurücklassung eines flüchtigen Antheiles. Dieses Product ist also als ein Gemenge zweier Chlorhydrate zu betrachten, von denen das eine krystallisirt, das andere flüssig ist und als Lösungsmittel des ersteren dient. Um beide zu trennen, kühlt man das Gemenge stark ab, lässt den flüssigen Antheil durch Filtrirpapier aufsaugen und reinigt die zurückbleibenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Aether. Das von der Flüssigkeit durchtränkte Papier wird hierauf mit Aether extrahirt, die stark gefärbte Lösung eingedampft, wodurch man das flüssige Chlorhydrat erhält. Die Krystalle stimmen mit den oben beschriebenen $C_{10}H_{16}.2HCl$ überein. Sie färben sich mit Eisenchlorid successive rosa, roth, violet und blau u. ihre übersättigte Lösung krystallisirt sofort durch Einführung eines Krystalles von Terebenthendichlorhydrat. Das flüssige Chlorhydrat ist eine braune, schwer zu reinigende Flüssigkeit, welche bei der Analyse ebenfalls die Formel $C_{10}H_{16}.2HCl$ ergab. Durch Einwirkung von Salzsäure entstehen also aus dem Oele des Pilocarpus ein flüssiges und ein festes Chlorhydrat, aber keine Spur von Campher. Hiervon hat man sich überzeugt, indem man in einer kleinen Retorte das ursprüngliche Gemenge der beiden Chlorhydrate nach dem Verfahren von Berthelot mit rauchender Salpetersäure mischte: Anfangs entwichen rothe Dämpfe, darauf erhitzte man gelinde, aber nach dem Abkühlen war im Halse der Retorte kein Ring zu bemerken. — Dieser Untersuchung zufolge scheint das Oel des Pilocarpus den Isoterebenthenen nahe zu stehen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 497.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. N. Hartley, Ueber die Gegenwart *flüssiger Kohlensäure in Höhlungen von Mineralien*. Vf. nahm wahr, dass die Flüssigkeit in der Höhlung eines in seinem Besitze befindlichen Quarzstückes bei Erwärmen des letzteren auf 36° vollständig verschwand, aber beim Abkühlen wieder erschien. Er bestimmte hierauf den „kritischen" Punkt und fand ihn zwischen 30,75 und 31° C. Da nun nach Andrews der kritische Punkt der Kohlensäure bei 30,92° liegt, so ist die Natur der Flüssigkeit im erwähnten Quarzstücke über jeden Zweifel hinaus festgestellt. (Chem. N. **32**. 268; Ber. Chem. Ges. **8**. 1699.)

J. Spiller, Ueber ein *natürliches Vorkommen von Chlorcalcium* bei Guy's Cliffe, Warwickshire. (Chem. N. **32**. 277.)

W. Ramsay, Ueber *wismuthhaltige Pyrite*. Vf. hat ein Mineral aus der Sammlung der Glasgower Universität analysirt, welches die Zusammensetzung (Ni, Cu, Fe) $(AsBi)_2$ besass. (Chem. N. **32**. 278.)

J. W. Mallet, Ueber den *Aehrematit*. Ausführl. Beschreibung der mineralogischen u. chemischen Eigenschaften. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 1141.)

S. Kern, *Analyse von sibirischem Graphit*.

Kohlenstoff	36,06 p. c.	33,20 p. c.
Silicium	37,72	43,20
Eisenoxyd	4,02	3,05
Aluminium	17,80	15,42
Kalk / Magnesia	1,20	1,06
Flüchtige Substanz	3,20	4,03
Schwefel	Spuren	0,04

(Chem. N. **32**. 229.)

Hailer, *Geognostische Betrachtungen*. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 1.)

7. Analytische Chemie.

Edw. Nicholson, Ueber die *Bestimmung der salpetrigen Säure* im Wasser. (Chem. N. **32**. 163.)

Em. Mc. Ivor, Ueber *Bestimmung von Arsen.* (Chem. N. **32**. 283.)

A. Houzeau, Ueber die *volumetrische Bestimmung der Kohlensäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 414; C.-Bl. 1873. 310.)

A. Terreil, *Bestimmung der Alkalimetalle* in den Silicaten und in durch Säuren nicht angreifbaren Verbindungen mittels Bariumhydrat. Bei der fabrikmässigen Darstellung von Kali aus Feldspath mittels Kalk ist die Unschmelzbarkeit des Gemenges die Ursache, dass die Zersetzung der Silicate eine unvollständige ist und dass ein Theil des Alkalis in dem Rückstande bleibt. Es ist ferner bekannt, dass, wenn man dem Gemenge ein Flussmittel hinzusetzt, eine grössere Menge von Kali gewonnen wird. Allein es gelingt doch nie, die in dem Silicate enthaltene Base vollständig zu extrahiren. Vf. wandte nun statt des Kalkes Barythydrat an, welches leicht schmilzt und selbst in der Glühhitze sein Wasser nicht vollständig abgiebt. Die Versuche haben günstige Resultate ergeben. Das geschmolzene Barythydrat besitzt, wie sich Vf. überzeugt hat, die Fähigkeit, das Kali, Natron und Lithion vollständig aus deren Verbindungen mit der Kieselsäure sowie mit anderen Säuren, die mit dem Baryt unlösliche Verbindungen geben, zu verdrängen. Der höhere Preis des Barythydrates wird die industrielle Anwendung bei der Kaligewinnung aus Feldspath verhindern, allein in der Analyse dürfte sich dieses Verfahren als zweckmässig erweisen. Man stellt sich zuerst geschmolzenes reines Barythydrat her, indem man Krystalle von Barythydrat mehrmals umkrystallisirt und gut auswäscht, um die letzten Spuren von Kali, welche in den Mutterlaugen enthalten sein können, zu beseitigen. Dieses Hydrat wird hierauf getrocknet, rasch in einer Platin- oder Silberschale geschmolzen, dann fein gepulvert und zu den Alkalibestimmungen aufbewahrt. Um damit Kali, Natron oder Lithion in den Silicaten zu bestimmen, verfährt man folgendermaassen. Die feingepulverte Substanz wird mit der 7—8-fachen Menge geschmolzenen Barythydrates gemengt und in einem Platin- oder Silbertiegel geschmolzen. Hierzu ist nur eine Temperatur von etwa 350° nöthig. Die Einwirkung des geschmolzenen Barythydrates erfolgt bald unter Aufschäumen und Entweichen des Hydratwassers. Hierauf wird die Masse dick und wenn sie beinahe fest erscheint, wird die Temperatur einige Minuten lang erhöht, jedoch nicht bis zur Dunkelrothglühhitze. Unter diesen Bedingungen werden die Platintiegel nicht wahrnehmbar angegriffen, wenn man den Zutritt der Luft verhütet, doch ist es immer besser Silbertiegel anzuwenden. Die erkaltete Schmelze wird dann in dem Tiegel mit destillirtem Wasser erhitzt und diese Operation so lange wiederholt, bis der Tiegel leer ist. Hierbei lösen sich die Alkalien zugleich mit dem überschüssigen Baryt vollständig auf. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mehrere Male, ohne dass es nöthig ist, alles Barythydrat in Lösung zu bringen, da die Alkalien schon in den ersten Waschwässern sich befinden. Die filtrirte Lösung wird dann mit Kohlensäure behandelt, wodurch alle Basen in Carbonate verwandelt werden, zum Sieden erhitzt, um etwa vorhandenes zweifach-kohlensaures Barium zu fällen, u. zur Abscheidung der unlöslichen Carbonate filtrirt. Letztere werden auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen. Das Filtrat hiervon enthält jetzt nur noch die alkalischen Carbonate: Man sättigt es mit Chlorwasserstoffsäure, dampft es zur Trockne, um eine kleine Menge mitgelöster Kieselsäure abzuscheiden, glüht den Rückstand gelinde, um Spuren organischer Substanz, die aus den Filtern stammen kann, zu beseitigen, löst die Chloride in sehr wenig Wasser, filtrirt, dampft von Neuem in einer tarirten Platinschale zur Trockne u. bestimmt das Gesammtgewicht der Chloride. Hierauf behandelt man dieselben in der bekannten Weise mit Platinchlorid, um das Kali abzuscheiden und zu bestimmen. Das Natron wird durch Rechnung gefunden. Wenn Lithion zugegen ist, so trennt man dieses von dem Kali und Natron durch Behandlung der gemischten Chloride mit Aether, welcher das Chorlithium löst.

Folgende Alkalibestimmungen in verschiedenen Silicaten und anderen durch Säuren nicht angreifbaren Verbindungen, nach der eben beschriebenen Methode ausgeführt und verglichen mit den Resultaten, die unter Anwendung von Fluorammonium erhalten worden sind, thun die Brauchbarkeit dieser analytischen Methode dar.

Substanzen	Mit Barythydrat bestimmt		Mit Fluorammonium bestimmt	
Orthoklas gut krystall.	12,97K_2O	4,09Na_2O	12,52 K_2O	3,99 Na_2O
Bouteillenglas	0,92	8,18	0,63	8,47
Obsidian von Island	2,01	5,90	2,56	4,86
„ „ Lipari	5,18	1,54	5,55	1,69
Trachyt von Puy-de-Dôme	5,01	3,06	4,89	3,02
„ „ Sercoui	3,96	2,37	3,64	2,37
Schiefer von Saint-Gervais	2,52	2,91	2,52	2,65
Alaunstein von Italien	8,52	0,96	—	—
Lepidolith aus Böhmen	8,16	1,42	8,20	1,36
	Lith.	4,32	Lithion	4,24

(C. r. 81. 1268.)

Ueber die Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper,

von

BERTHELOT.

Bei Reactionen auf nassem Wege geschieht es oft, dass sich unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge abscheiden. Die hierbei auftretende Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption veranlasst Arbeiten, welche nicht vergleichbar denen sind, die zwischen gelösten und gelöst bleibenden Körpern beobachtet werden. Daher ist es besser, die Reactionen auf den festen Aggregatzustand zu beziehen, indem man die Körper als Anhydride oder als bestimmte Hydrate, sowie sie innerhalb des Lösungsmittels vorhanden sein können, betrachtet. Der Einfluss des Lösungsmittels und die eigenthümlichen Umstände, welche dasselbe mit in die Reaction hineinbringt, werden auf diese Weise eliminirt, wodurch sich die Discussion vereinfacht. Vf. hat sich über diese Art der Auffassung thermischer Untersuchungen schon früher (1873. 603) ausgesprochen.

Gleichwohl giebt es zahlreiche Reactionen, bei deren Vergleichung es wünschenswerth ist, alle Körper auf den gelösten Zustand zu beziehen. Sehen wir zu, welchen Bedingungen bei diesen Vergleichungen zu genügen ist, um dieselben als zulässig erscheinen zu lassen.

Zuerst besteht ein wichtiger Punkt, welcher in der Regel übersehen wird, darin, den unlöslichen Körper in dem Zustande zu betrachten, in welchem er sich eben aus der Lösung abscheidet. Arbeiten verschiedener Art kommen hier ins Spiel: Die Metamorphose eines amorphen Körpers in einen krystallinischen, die Umwandlung eines dimorphen Körpers aus der einen Form in die andere, Aenderungen in der Cohäsion eines Körpers, welcher amorph bleibt, successive Aenderungen in der Hydratation (Oxalate) und in der chemischen Zusammensetzung (kohlens. Zink und Kupfer; Doppelsalze). Alle derartige Umwandlungen ändern die Bedingungen des ursprünglichen Gleichgewichtes, dessen Folge die Abscheidung des Niederschlages ist.

Hierzu kommt noch Folgendes: Die Lösungswärme eines Niederschlages kann nicht bestimmt oder gemessen werden, wenn der Körper entweder ganz unlöslich oder so wenig löslich ist, dass sich keine thermischen Messungen hierüber anstellen lassen. Denn seine Entstehung umfasst zu gleicher Zeit die Arbeiten, welche bei der Verbindung der Componenten, z. B. der Säure u. der Base eines Salzes, und diejenigen, welche durch die Abscheidung des neuen Körpers aus dem Lösungsmittel beobachtet

werden. Dies ist eine Summe von Effecten, welche man nicht einzeln und durch Analogie bestimmen kann, indem man sich z. B. auf das Princip der Thermoneutralität stützt. Die Untersuchung der Metallsalze widerstreitet dieser Annahme; denn die Wärme, welche bei der Verbindung einer metallischen Base und einer Säure, besonders einer schwachen Säure, entwickelt wird, variirt oft mit der Concentration selbst wenn diese zwischen so engen Grenzen, wie sie bei löslichen Salzen eingehalten werden können, schwankt; was würde wohl bei so grossen Verdünnungen eintreten, welche für gewisse schwer lösliche Niederschläge nothwendig sind?

Nach des Vf's. Ansicht genügt es, das Problem auf krystallisirte Körper zu beschränken und sogar auf diejenigen allein, welche eine wahrnehmbare Löslichkeit besitzen, z. B. Salicylsäure oder Benzoësäure, pikrinsaures Kali, schwefelsaurer Kalk etc.

Directes Verfahren. — Dieses Verfahren ist das sicherste, wenn es überhaupt angewendet werden kann; anstatt eine vorher abgewogene Menge des Körpers zu lösen, ist es vorzuziehen, eine überschüssige Menge anzuwenden und nachher durch Abdampfen oder auf eine andere Weise die in der Flüssigkeit während der thermischen Messung wirklich aufgelöste Menge zu bestimmen. Für Chlorblei wurde gefunden:

PbCl (139 Grm.) + Wasser, eine gesättigte Lösung bildend, absorbirt bei 16° —2,97, d. h. 3,0 in runder Zahl. Die Menge des in 1 Lit. aufgelösten Salzes betrug 9,1 Grm. (1 Aeq. würde sich daher in etwas weniger als 16 Lit. lösen). Die Zahl —3,0 stimmt, wie sich sogleich zeigen wird, mit der auf indirectem Wege erhaltenen überein. Sie hat einen möglichen Fehler von $\mp 0{,}4$ wegen der grossen Verdünnung der Flüssigkeiten, Grenzen, die nicht sehr von der Zahl —3,4 abweichen, welche Thomsen jüngst bei 18° erhalten hat.

Der directe Weg aber wird unsicher, wenn die Fehlergrenzen die gemessene Wärmemenge erreichen oder gar überschreiten. Uebrigens giebt er nur das Maximum der Lösungswärme, nämlich für gesättigte Flüssigkeiten. Um zu verdünnteren Lösungen zu gelangen, müsste man überdies noch die Verdünnungswärme der gesättigten Flüssigkeit bestimmen, was wegen der geringen Concentration kaum ausführbar ist.

Chemische Reaction des festen und flüssigen Körpers. — Man kann eine Base, z. B. Natron, auf eine feste Säure, z. B. auf Salicylsäure, und dann auf die vorher bereitete Lösung, welche nur einige Tausendstel Säure enthält, einwirken lassen. Aber die Vergleichung der beiden Resultate ist nur scharf, wenn man den Cyclus schliesst, indem man die erste Lösung auf denselben Verdünnungsgrad bringt wie die zweite:

Krystallisirte Säure + nHO entw. x	Krystallisirte Säure + NaO (1 Aeq. 2 L.) Q′
Diese Lösung + NaO (1 Aeq. 2 L.) Q_1	Diese Lösung + nHO Q'_1
$x+Q_1$	$Q'+Q'_1$

Fractionirte Fällung. — Dieses Verfahren könnte z. B. für Benzoësäure in der Weise angewendet werden, dass man einer Lösung von benzoësaurem Natron nur so viel Chlorwasserstoffsäure zusetzt, dass fast die ganze abgeschiedene Benzoësäure noch gelöst bleibt. Allein es involvirt verschiedene Hypothesen über die Verdünnungswärme des gelösten Chlornatriums und benzoësauren Natrons, Hypothesen, welche zwar annähernd richtig sind, aber die man doch nur schwer und auf complicirte Weise durch einen Cyclus thermischer Experimente verificiren könnte.

Wechselzersetzung bei verschiedenen Verdünnungsgraden. — Man operirt mit solchen Verdünnungen, dass der wenig lösliche Körper das eine Mal vollständig gelöst bleibt und sich das andere Mal in beträchtlichen und genau zu bestimmenden Mengen abscheidet. Hierdurch kann man die Lösungswärme erfahren, doch nur unter der Bedingung, zwei vollständige Cyclen zu bilden, welche von demselben

Anfangszustande ausgehen und zu demselben Endzustande führen, wie z. B. die folgenden:

Anfangszustand NO_6Pb gelöst in nHO; NaCl gelöst in nHO; 2mHO abgeschieden.
Endzustand $NO_6Na + PbCl + (2n + 2m)HO$, eine homogene Lösung bildend.

Erster Cyclus.

1. $(NO_6Pb + nHO)$ gemischt mit $(NaCl + nHO)$ entwickelt . . . . Q

Es entwickelt sich hieraus: $\frac{a}{b}$ PbCl gefällt und $\frac{b-a}{b}$ PbCl gelöst in Gegenwart von NO_6Na gelöst in 2nHO.

2. $\frac{a}{b}$ PbCl vollständig gelöst in 2mHO entwickelt . . . . . $\frac{a}{b}x$

3. Man mischt diese letztere Lösung mit der filtrirten Flüssigkeit, welche $\frac{b-a}{b}$ $PbCl + NO_6Na + 2nHO$ enthält, ein Gemenge, welches entw. q

Die thermische Summe der Reaction ist also . . . . . $Q + q + \frac{a}{b}x$.

Andererseits mischt man getrennt:

Zweiter Cyclus.

1. $(NO_6Pb + nHO)$ mit mHO . . . . . q_1
2. $(NaCl + nHO)$ mit mHO . . . . . q_2

Hierauf mischt man beide Flüssigkeiten, welche keine Niederschläge erzeugen dürfen; das Gemenge entwickelt . . . . . Q_1

Die thermische Summe der Reaction ist . . . . . $q_1 + q_2 + Q_1$

Sie ist gleich der vorhergehenden, weil die Anfangs- und Endzustände identisch sind, also

$$Q + q + \frac{a}{b}x = q_1 + q_2 + Q_1.$$

Die Lösungswärme kann hieraus leicht berechnet werden.

Vf. hat auf diese Weise bei 14° für PbCl im J. 1871 gefunden	—2,94
Im J. 1875 erhielt er	—2,98

Werthe, welche mit der Zahl —2,97, welche direct erhalten wurde, übereinstimmen.

Es muss hier die Bemerkung gemacht werden, dass die Menge des wenig löslichen Körpers (in obigem Falle des Chlorbleies), welche sich niederschlägt, direct und beim Versuche selbst bestimmt werden muss, und dass man sie nicht aus der Löslichkeit des Salzes berechnen darf. Es treten nicht selten Phänomene von Uebersättigung auf. Mit salpetersaurem Blei (1 Aeq. = 2 Lit.) waren die Resultate regelmässig; aber mit einer doppelt so stark verdünnten Lösung blieb zuerst ein Ueberschuss von Chlorblei gelöst, welcher bis zu 1,35 Grm. per Liter stieg und der sich erst nach einigen Tagen absetzte.

Als man mit einem Gemenge von essigsaurem Blei und Chlornatrium arbeitete, wobei 1 Aeq. jedes dieser Salze auf 2 Lit. gelöst ist, so betrug die Menge des zuerst abgeschiedenen Chlorbleies nur $^2/_3$ der aus der normalen Löslichkeit berechneten Menge, denn die filtrirte Flüssigkeit setzte nach einigen Tagen noch 8,5 Grm. Chlorblei per Liter ab, was ungefähr ebenso viel betrug als die in der Flüssigkeit noch gelöst bleibende Menge. Diese Erscheinungen rühren wahrscheinlich von der Entstehung eines Doppelsalzes her, welches nur langsam, selbst beim Vorhandensein von Chlorbleikrystallen, Zersetzung erleidet.

Vf. hat beobachtet, dass von den Verdünnungswärmen der drei Salze, welche hier in Frage kommen (Chlornatrium, salpetersaures Natron und salpetersaures Blei) die der beiden ersteren ohne grosse Fehler vernachlässigt werden können, während dies für das letztere nicht gilt. Denn man fand

NO_6Pb (1 Aeq. = 2 L.) + 2 L. Wasser bei	16°	—0,25 (1875)
„ „	14°	—0,21 (1871)
„ „	12°	—0,26 (1875)

Zahlen, welche innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen.

Diese Grösse scheint bei gewissen Gleichungen vernachlässigt zu sein, welche Thomsen neuerlich zur Berechnung der Verbindungswärme der Chlorwasserstoffsäure mit dem Bleioxyde angewendet hat, indem er dieselbe aus der folgenden bei zwei ungleichen Concentrationsgraden ausgeführten Reaction herleitete:

$(NO_6Pb + 200HO) + (KCl + 200HO)$ entw.	Q
$(NO_6Pb + 400HO) + (KCl + 400HO)$ entw.	Q_1

Um die Wärmemenge zu berechnen, welche entwickelt werden würde, wenn sich nur festes und vollkommen unlösliches Chlorblei bildete, stellt Thomsen (J. prakt. Chem. 12. 91) folgende Gleichungen auf:

$$x = Q + ay \text{ und } x = Q_1 + 2ay,$$

wo y die Menge des gelösten Chlorbleies und a die Lösungswärme dieses Salzes, unter dem umgekehrten Zeichen genommen, ist. Aber dieser Ausdruck ist nicht genau, wie man erkennt, wenn man den folgenden vollständigen Cyclus bildet:

$(NO_6Pb + 200HO) + 200HO$ entw.	q
$(KCl + 200HO) + 200HO$ entw.	q_1
Ihre Mischung	Q_1.

Indem man nun annimmt, dass die Menge des Chlorbleies, welche gelöst bleibt, doppelt so gross ist (was nicht immer der Fall ist, weshalb man bei jedem Versuche eine besondere Bestimmung vorzunehmen hat), so würde man erhalten:

$$x = Q + ay \text{ und } x = q + q_1 + Q_1 + 2ay.$$

Nun aber sind die Grössen q_1 und besonders q nicht zu vernachlässigen, da die letztere etwa —0,25, d. h. etwa $^1/_3$ von Q_1 beträgt. Vf. will auf diesen Punkt nicht sowohl deshalb die Aufmerksamkeit lenken, um einen Fehler, der jedenfalls sehr unbedeutend ist, nachzuweisen, als vielmehr, um die Nothwendigkeit, immer vollständige Cyclen zu bilden, darzuthun.

Nach diesen Untersuchungen über die schwer löslichen Körper zeigt die Lösungswärme sowohl ihrem Zeichen als auch ihrer absoluten Grösse nach eben solche Variationen wie die der leicht löslichen Körper, und es scheint keine einfachere Relation zwischen der Löslichkeit eines Körpers und der bei der Auflösung desselben auftretenden Wärmetönung zu existiren. Denn:

CaO,HO bei 15° gelöst entwickelt	+1,5

SO_4Sr und $SO_4Ca,2HO$ entwickeln Quantitäten, welche bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich Null sind, unterhalb 15° dagegen positive u. oberhalb 25° negative Wärmemengen. Dagegen

PbCl absorbirt	—3,0
$C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2$ (pikrins. Kali)	—10,0

Das darf uns nicht überraschen, wenn man sich erinnert, dass die Lösungswärme in Wasser für einen und denselben Körper sowohl nach Zeichen als nach Grösse mit der Temperatur variirt. Vielleicht wäre es interessant, für eine Reihe analoger

Körper die Temperaturen zu bestimmen, bei denen die Lösungswärmen derselben für eine und dieselbe äquivalente Menge Wasser identisch wären. (C. r. 81. 1157.)

Kleine Mittheilungen.

Versuch einer Erklärung der gegen die Temperaturzunahme mit der Tiefe in der Erde in letzteren Zeiten erhobenen Einwendungen, namentlich der niedrigen Temperatur in tiefsten Oceanen und in einigen Bohrlöchern; von A. Boué. Die kühle Temperatur im Grunde der Meere erklärt sich ganz einfach durch zwei physikalische Grundgesetze, namentlich, dass die Gesetze der Wärmeleitung das kalte Wasser immer unter den wärmeren fliessen lassen. Dann, dass die Mächtigkeit der Erdkruste unter dem Seeboden derjenigen auf den Continenten gleichen muss. Halbirt man eine runzlig gewordene Citrone, so gewahrt man, dass die Dicke der Rinde unter den Runzeln wie anderswo dieselbe bleibt. Ebenso musste es mit der Erdoberfläche geschehen, wenn wenigstens, wie allgemein angenommen, die Erdrunzeln durch Contraction entstanden sind. Die oceanischen Becken wird man doch nicht mit Meeresengen, Spalten vergleichen wollen. Doch wenn die Mächtigkeit der Erdkruste unter dem Seeboden derjenigen auf den Continenten gleicht, so kann man in ersteren tiefen Erdregionen keine höhere Temperatur als an der Erdoberfläche erwarten. Diejenigen würden in grossem Irrthume sein, welche das Gegentheil behaupten möchten, um so mehr, da der Seeboden anstatt mit Luft durch Wasser oder ein schwereres Wärmeleitungsmaterial als die Luft bedeckt wird und da überhaupt Sonnenlicht und Wärme nur äusserst spärlich oder theilweise gar nicht in die tiefsten Seestellen dringen können.

Was die Temperatur-Anomalien einiger Bohrlöcher, besonders die der Speremberger anbetrifft, kann man dadurch keineswegs auf die Erzielung einer mittleren Scala der Temperaturzunahme mit der Tiefe in der Erde verzichten, obgleich man wohl die jetzt noch zu voreiligen allgemeinen Schlüsse über diesen Gegenstand zugeben kann. Wir brauchen noch mehrere genaue Messungen der Art in sehr verschiedenen Erdgegenden und unter misstrauischer Berücksichtigung aller möglichen Temperatureinflüsse, welche die beobachtete Temperatur über die der Erde inhaftende ursprüngliche erhöhen oder erniedrigen können. Unter letztere zählt man bekanntermeise neben den verschiedenen Gebirgsarten vorzüglich das tief eindringende kalte sowie warme und Mineralwasser. Die Grenze dieser Wasserinfiltration ist wenigstens durch Erfahrungen noch nicht festgesetzt, und in dem Falle von Speremberg könnte man sehr wohl an die Einflüsse solcher kalter unterirdischer Wasserinfiltrationen oder Strömungen denken. Dann kommt noch die wichtige nie ruhende unterirdische chemische Thätigkeit des so verschiedenen Unorganischen und Organischen. Man muss nie vergessen, dass, wenn manche, selbst viele chemische Verbindungen Hitze erzeugen, manche andere im Gegentheile Kälte verursachen, wie es die Erfahrungen ebenso in Bergwerken als im chemischen Laboratorium bekanntlich beweisen. In Salz und Gypsgegenden und in der Nähe von Mineralquellen sind solche Vorgänge besonders wohlbekannt.

Zu Speremberg bestand nach Mohr (Geschichte der Erde 1875 S. 199) von 288 bis 4052 Fuss im Bohrloche das Geschöpfte nur aus gesättigter Soole, also aus Flüssigkeit, welche, wenn sie von oben hineinfloss, an tieferen Stellen eine niedrigere Temperatur besass und auch dem umgebenden Gestein mittheilte, als die wahre Erdtemperatur an diesen Orten ist. Die Temperatur des Nebengesteines aber, welche dieses hätte, wenn man es von dem kühlenden Einflusse der Salzsoole befreien könnte, lässt sich in diesem Falle durch kein wie immer construirtes Thermometer ermitteln.

Der Einfluss unterirdischer kalter Wasserströmungen kann ganz anders ausfallen je nachdem ihr Ursprung in niedrigen Gegenden oder Hügelland oder im Gegentheil in hohen Gebirgen liegt. So zum Beispiel kann man a priori muthmaassen, dass solche verborgene Wasserflüsse in den unteren sandigen Abtheilungen der Kreide, wie die wohlbekannten in Nord-Frankreich und südöstlichen England, ganz andere thermische Resultate als ähnliche Wasserläufe aus den Alpen oder hohen, manchmal vergletscherten Gebirgen liefern werden. (Wien. Anz. 1875. 213.)

Beitrag zur Prüfung der Butter, von C. Bernbeck. Beifolgende Erscheinung hatte Vf. schon zum wiederholten Male bei der Untersuchung einer der Verfälschung verdächtigen Butter Gelegenheit zu beobachten: Die fragliche Butter, in der gewöhnlichen Marktform à 1/2 oder 1 Pfund, hatte äusserlich ein frisches Ansehen, Geruch und Geschmack waren jedoch höchst widrig u. zeigte dieselbe beim Durchschneiden einen schönen, gelben inneren Kern u. eine ca. 1 Cmtr. dicke äussere, wie abgezirkelte weisse Rinde, so dass das Ganze das Aussehen hatte, als sei der innere Kern durch diese äussere Rinde in betrügerischer Weise umhüllt worden. Die nähere chemische und physikalische Prüfung ergab als Resultat: ein vollständiges gleiches Verhalten der äusseren weissen Schicht mit der inneren gelben; beide Theile zeigten freie Fettsäuren, waren im höchsten Grade rancid, ohne jedoch irgendwie Verdachtsmomente zuzulassen, dass man es hier mit einer künstlichen oder sonst verfälschten Waare zu thun habe. Ihre Ranciditat war der einzige Grund der Verwerflichkeit und Vf. nimmt als Erklärung jener Schichtenbildung das Bleichen gelber Fettstoffe in Ge

wart von freien Fettsäuren, Wasser, Luft und Licht an. Diese Annahme fand ihre Bestätigung darin, dass die äussere Rinde in einer Gleichmässigkeit, wie sie durch Kunst kaum herzustellen ist, von aussen nach innen gebildet wurde und sich nur so weit erstreckte, als Luft und Licht im Stande zu wirken waren; ebenso bewiesen weitere Beobachtungen deren Richtigkeit. Bei dieser Gelegenheit erinnert Vf. zur Erleichterung obiger Erklärung an das Bleichen mit dem Alter, von ungent. basilicum, plumbi, cereum und emplastr. res. pini (s. citrinum), welche gelbes Wachs enthalten und an den der Luft zunächst ausgesetzten Stellen ganz dieselbe Erscheinung zeigen. (Arch. Pharm. [3] 7. 531.)

Ueber die Copirtintenstifte, von E. Jacobsen. Diese jetzt bereits weit verbreiteten Stifte enthalten in ihrer Masse einen wasserlöslichen Farbstoff, welcher es ermöglicht, dass der Stift auf trocknem Papiere eine Bleistiftschrift, auf feuchtem oder nach dem Beschreiben angefeuchteten Papiere eine Tintenschrift giebt. Auf den ersten Blick erscheint die Herstellung solcher Stifte sehr einfach, und nichts ist näher liegend — das Princip als bekannt vorausgesetzt — als Graphit mit und ohne Thon mit einem der in Wasser löslichen intensiven Farbstoffe (von denen das wasserlösliche Anilinviolet zunächst am geeignetsten erscheint) mit oder ohne Zusatz eines Bindemittels, Traganth, Dextrin etc., einzudampfen, durch Ausrollen oder Durchpressen in Stiftform zu bringen und zu trocknen. Stifte, so hergestellt, zeigen aber den grossen Uebelstand, sehr hygroskopisch zu sein und dann beim Schreiben zu schmieren, auch erfordert diese Art der Darstellung viel grösseren Aufwand von Zeit und Arbeit, als der Weg, welcher definitiv zur Herstellung der Tintenstifte eingeschlagen wurde. Es werden dazu innige pulverförmige Gemische, im Wesentlichen bestehend aus Graphit und Anilinviolet oder einem anderen schmelzbaren und in Wasser löslichen Farbstoff, in eiserne Stiftformen geschüttet, in welchen auf besonders construirten erhitzten Pressen die Mischungen zum Schmelzen gebracht werden, wo sie also durch Druck und Hitze die fertige Stiftform erhalten. Durch Zusatz von Thon, Infusorienerde, Barytsulphat, Gyps, Kreide und dergl., sowie durch grösseren oder geringeren Gehalt an Graphit kann man die verschiedensten Härtegrade der Stifte erzielen. (Deutsche Ind.-Blätter 1875. 472.)

Wirkung der Säuren auf das Rotationsvermögen der Alkaloide, von C. A. Oudemans. Die technische Bedeutung, welche das Vermögen einer Zuckerlösung, die Polarisationsebene zu drehen, dadurch erlangt hat, dass es ein sicheres und sehr leicht zu handhabendes Mittel zur quantitativen Bestimmung des Zuckers geliefert, rechtfertigt die Versuche, in gleichem Sinne auch das Drehungsvermögen anderer im Handel vorkommender werthvoller Substanzen zu untersuchen u. es lag nahe, bei der bekannten Thatsache, dass die Chininsalze ein specifisches Drehungsvermögen besitzen, dieses zur Bestimmung des Procentgehaltes der Chinarinden an Alkaloide praktisch zu verwerthen. In dieser Absicht hat der Vf. eine ausgedehnte Untersuchung über das Rotationsvermögen der Chinaalkaloide ausgeführt, in welcher er zunächst das Drehungsvermögen dieser Substanzen im reinen Zustande in neutralen und unactiven Flüssigkeiten gelöst, bestimmte und dann untersuchte, wie dieses Drehungsvermögen modificirt wird durch Verbindung der Alkaloide mit Säuren, durch überschüssigen Zusatz derselben und durch Mischungen verschiedener Alkaloide.

Wenn auch das praktische Ergebniss dieser Versuche zunächst ein negatives geblieben, so sind doch dabei mehrere wissenschaftliche interessante Thatsachen ermittelt worden, welche den Einfluss betreffen, den die Säuren auf das Drehungsvermögen der Alkaloide ausüben. Es stellte sich nämlich heraus, dass sowohl bei den unorganischen als auch bei den organischen Säuren das Maximum des Drehungsvermögens noch nicht erreicht ist, wenn das Alkaloid mit so viel Säure verbunden ist, als der Bildung eines sogen. sauren Salzes entspricht; vielmehr muss bei den starken unorganischen Säuren diese Menge um ein weniges überschritten werden; setzt man hingegen noch mehr Säure hinzu, dann nimmt das Drehungsvermögen wieder ab und zwar mit wachsender Geschwindigkeit. Die Phosphorsäure macht eine Ausnahme; sie wirkt ebenso wie die Ameisensäure und die Oxalsäure der Art, dass das Maximum des Drehungsvermögens erst erreicht wird, wenn ein verhältnissmässig ziemlich grosser Ueberschuss der Säure zugesetzt ist. Die Essigsäure endlich giebt dieses Maximum erst bei einem sehr grossen Zusatze, der selbst bis zu 60 Molekülen Säure auf 1 Mol. Alkaloid geht.

Vergleicht man die Maxima, welche ein und dasselbe Alkaloid unter Einwirkung verschiedener Säuren erreicht, so findet man dieselben nicht von gleicher Grösse, aber ihr Unterschied ist nicht so gross, als man erwarten müsste nach den abweichenden Werthen, welche das Drehungsvermögen bietet, wenn das Alkaloid mit Säure gesättigt ist. Die Reihenfolge der Säuren ist aber nicht bei allen 4 Chinaalkaloiden dieselbe; am stärksten das Maximum erhöhend wirken bei allen vieren die Chlorsäure und die Ueberchlorsäure und am schwächsten die Oxalsäure und die Essigsäure, während die übrigen Säuren ihre Stellung zwischen diesen bei den einzelnen Alkaloiden sehr bedeutend ändern. Zur Erklärung dieser Thatsachen versuchte der Vf. zunächst sich folgende Fragen zu beantworten:

1. Warum wird das Maximum des Drehungsvermögens bei den meisten unorganischen Säuren nur erreicht, wenn etwas mehr Säure zugesetzt wird, als zur Bildung des sauren Salzes nothwendig ist?

2. Warum müssen manche organische Säuren in sehr grossem Ueberschusse zugesetzt werden, damit das Maximum erreicht werde?

Folgendes soll nach dem Vf. die wahrscheinliche Antwort sein.

Wenn man saure Salze der Alkaloide in Wasser löst, so tritt vom ersten Momente an eine Zersetzung ein und zwar in geringerem Grade bei starken Säuren und in stärkerem Grade bei den organischen Säuren; ohne dass sich eine merkliche Aenderung dem Auge darbietet.

Wenn man daher 1 Mol. des Alkaloides in 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure löst, so wird nur ein Theil des Alkaloides in saures Salz verwandelt. Wenn man jetzt das Drehungsvermögen bestimmt, so erhält man dasselbe von einer Menge sauren Salzes und einer anderen Menge neutralen Salzes, welch letzteres bei den Chinaalkaloiden immer ein kleineres Drehungsvermögen besitzt als das saure Salz.

Setzt man hingegen mehr Säure zu, dann wird die Zersetzung geringer und bei einer bestimmten Menge wird sie ganz gehindert sein und man erhält dann das Maximum des Rotationsvermögens. Die Menge des Säureüberschusses, die hierzu erforderlich ist, hängt von der Natur der Säure, ihrer grösseren oder geringeren chemischen Energie ab. Lässt man diese Erklärung gelten, so entsteht die weitere Frage, warum das Drehungsvermögen, da die Zersetzung durch den Säureüberschuss gehindert ist, nicht constant bleibt, sondern allmälig abnimmt, wenn man mehr Säure zusetzt?

Hierfür lassen sich mehrere Erklärungen aufstellen. Einmal ist es möglich, dass die in eine Lösung gebrachten Säuren eine gewisse Menge von Wasser an sich reissen, also deshydrirend wirken; das Alkaloidsalz behält demnach bei gesteigertem Säurezusatze für sich immer weniger Wasser und wird dadurch gleichsam concentrirter. Ein anderes Mal oder vielmehr in der Mehrzahl der untersuchten Fälle wird aber das spec. Drehungsvermögen kleiner, wenn die Concentration zunimmt; es wird daher auch mit Zunahme der deshydrirenden Säure das Drehungsvermögen kleiner. Man kann auch eine andere Erklärung darin finden, dass das Drehungsvermögen sich mit dem Lösungsmittel ändert und dass es für die sauren Salze der Alkaloide kleiner ist bei der Lösung in einer Säure als bei der Lösung im Wasser. Auch ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass diese beiden Umstände gleichzeitig wirken, um das beobachtete Resultat herbeizuführen. Ein Beweis hierfür ist, dass auch die Säuren, deren Wasseranziehung bedeutend geringer ist als bei anderen, dieselbe Erscheinung der Abnahme des Drehungsvermögens darbieten, und dass andererseits die Essigsäure trotz ihrer starken Verwandtschaft zum Wasser nur im geringen Grade das Rotationsvermögen verkleinert.

Wie dem auch sei, wenn die Existenz der beiden erwähnten Einflüsse erkannt ist, wird man auch zugeben müssen, dass sie von vornherein wirken, d. h. sowie das Verhältniss von 2 Mol. einbasischer oder 1 Mol. zweibasischer Säuren zu 1 Mol. Alkaloid überschritten ist.

Schliesslich kommt man so zu dem Resultate, dass die Maxima des Drehungsvermögens, wie Vf. sie beobachtet hat, von mehreren Einflüssen abhängen, von denen die einen gleichsinnig, die anderen im entgegengesetzten Sinne wirken. Vielleicht liegt hierin der Grund für den Umstand, dass die Reihenfolge der Säuren in der Tabelle der Maxima nicht dieselbe ist bei den verschiedenen Alkaloiden.

Wir finden uns hier vor einer sehr complicirten Erscheinung, auf welche wahrscheinlich erst in der Zukunft Licht fallen dürfte. (Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver.; Pharm. Centralh. 16. 429.)

Technische Notizen.

Seifenverfälschungen und Prüfung der Seife, von Ferd. Springmühl. (Schluss.) In gewissem Grade sind alle diese Substanzen zur Ermöglichung eines höheren Wassergehaltes geeignet, jedoch weit weniger, als die zuerst angeführten, gallertartigen Producte. Die Vereinigung beider scheint die besten Resultate zu geben, denn die Seifen, welche neben Kieselgallerte unlösliches Kalk- und Barytsalz enthielten, waren die wasserhaltigsten und werthlosesten. Das Extrahiren der fein vertheilten Seife mit Alkohol trennt fast alle Verfälschungen von der Werthsubstanz, dem fettsauren Alkali, dessen Lösung nach dieser Operation eingedampft werden kann, worauf man bei 100° C. trocknet und wägt. — Der Rückstand der Seife, nach dem Extrahiren mit Alkohol, wird mit Wasser und dann mit Salzsäure behandelt, welche etwa vorhandenen Kalk auflöst und dessen Bestimmung mit oxalsaurem Ammoniak ermöglicht. Ist Stärke vorhanden, so wird der mit heissem Wasser gekochte Rückstand des alkoholischen Auszuges durch einen Tropfen Jodtinctur blau.

Wenn man die Bezugsquellen der vom Vf. untersuchten Seifenproben, bei welchen Vf. Gelegenheit hatte, absichtliche Verfälschungen nachzuweisen, zusammenstellte, so steht Berlin oben an, doch bewegen sich die Verfälschungen in engen, nicht zu übertriebenen Grenzen; Breslau und Leipzig wiesen je 2 Fabrikanten auf, welche ihre Fabrikate absichtlich verfälscht haben; Wiens Seifen zeigen einen ziemlich hohen, aber nur in einem Falle durch Verfälschung ungebührlich erhöhten Wassergehalt; unter 25, von verschiedenen Hamburger Fabrikanten gekauften Seifen war jedoch nur eine einzige verfälscht, während die kleine Stadt Münster unter 12 Producten verschiedener Seifensieder 5 verfälschte aufwies. Ein gleiches Verhältniss gab Prag und Elberfeld, doch bewegte sich sowohl in letzterem, als auch in Münster der Betrug in engen Grenzen und überstieg nicht 20. p c. des Effectivwerthes. — Eclatant aber erschien dem Vf. die Verfälschung der Seifen seitens eines Dresdener Fabrikanten. Derselbe verfälscht die Seifen derart, dass er sie den Ab-

nehmern um 50 p. c. theurer verkaufen kann, als deren wirklichem Werth an reiner Seife entspricht. Vf. gelangte zu diesem Resultate durch Analyse zweier Seifen gleichen Verkaufspreises, deren eine bei einer anderen Dresdener Firma gekauft wurde. In dem Fabrikate des ersten Fabrikanten war nicht die Hälfte der Werthsubstanz (reiner Seife) enthalten, welche das zweite Muster und jede unverfälschte Seife enthält und sowohl unorganische, als organische Verfälschungen konnten constatirt und gewogen werden.

Vf. glaubt, dass es Pflicht der Behörden ist, derartigem Betruge zu steuern, zum mindesten aber die Fabrikationen streng zu überwachen, welche durch ihre Natur die Verfälschung in grossem Maassstabe zulassen und sich der directen Controle des kaufenden Publikums entziehen.

Zur Pettenkofer'schen Gallensäurereaction, von KÜLZ. In einigen Lehrbüchern (BRÜCKE, GORUP-BESANEZ, SCHWANERT) wird angegeben, dass die Probe auf Gallensäuren mit Zucker u. conc. Schwefelsäure anzustellen sei, während nach anderen Lehrbüchern (FUNKE, HOPPE-SEYLER) dieselbe Probe mit Rohrzucker und conc. Schwefelsäure angestellt werden soll. Die erstere Angabe lässt es zweifelhaft, ob man unter Zucker Traubenzucker, Rohrzucker oder eine andere Zuckerart verstanden wissen will, bei der letzteren, jedenfalls bestimmteren Angabe könnte man vermuthen, dass die Probe entweder nur mit Rohrzucker oder mit Rohrzucker doch besser als mit irgend einer anderen Zuckerart gelingt.

Aus dem Originale (Ann. 52. 90) geht hervor, dass PETTENKOFER die Probe zuerst mit Rohrzucker angestellt hat, dass jedoch die Stelle des Rohrzuckers bei dieser Reaction auch durch Traubenzucker, Stärkemehl, kurz alle jene Substanzen vertreten werden kann, die im Stande sind, mit conc. Schwefelsäure in Traubenzucker überzugehen.*

Wenn man auf einem Porcellanteller eine geringe Menge reiner Glykocholsäure mit einem Tropfen Rohrzuckerlösung (1 : 4) benetzt und mittels Glasstabes einen Tropfen conc. Schwefelsäure zufliessen lässt, so tritt, ohne zu erwärmen, die bekannte Reaction sehr schön und schnell auf. Wendet man unter sonst gleichen Verhältnissen Traubenzuckerlösung an, so tritt die violette Färbung nicht so schnell ein; oft muss man, um die Reaction hervorzurufen, noch mehr Schwefelsäure zusetzen oder erwärmen. Ebenso schön, ja noch besser gelingt die Reaction unter Anwendung von Fruchtzuckerlösung. Eine solche stellt man sich dadurch her, dass man in Wasser suspendirtes Inulin durch gelindes Erwärmen zunächst auflöst und dann unter Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefels. bis zum Sieden erhitzt. Je nachdem man eine Lösung von Traubenzucker, Rohrzucker oder Fruchtzucker anwendet, tritt die Reaction verschieden schnell auf, wie man sich auf folgende Weise leicht überzeugen kann: Man stelle sich gleich concentrirte (1 : 4) Lösungen von Traubenzucker, Rohrzucker und Fruchtzucker her. Setzt man je einen Tropfen dieser Lösungen zu 3 gleichen Portionen Glykocholsäure u. fügt dann je einen Tropfen conc. Schwefelsäure zuerst zu der mit Traubenzucker, dann zu der mit Rohrzucker, zuletzt zu der mit Fruchtzucker versetzten Partie, so wird man wahrnehmen, dass die Reaction bei der mit Traubenzucker angestellten Probe am spätesten auftritt, obgleich sie zuerst mit Schwefelsäure versetzt wurde, sie tritt weit schneller bei der zweiten und am schnellsten bei der dritten Probe ein.

Der Vorgang bei der mit Rohrzuckerlösung angestellten Pettenkofer'scher Probe scheint folgender zu sein. Unter dem Einflusse der conc. Schwefelsäure wird der Rohrzucker zunächst in Traubenzucker und Fruchtzucker gespalten, invertirt. Die Bildung der letzteren Zuckerart ist dem Zustandekommen der Reaction besonders günstig. Der Rohrzucker bietet demnach, wie übrigens schon die bestimmte Angabe von FUNKE, HOPPE-SEYLER u. A. darauf hindeutet, bei der Probe auf Gallussäuren verschiedene Vortheile und verdient so den Vorzug. Fruchtzucker dürfte zu dieser Probe noch geeigneter sein. Da derselbe im Handel kaum zu beschaffen und sehr theuer ist, so wendet man ihn zweckmässig in Form von Rohrzucker an, dessen Einwirkung auf dem sich abspaltenden Fruchtzucker zu beruhen scheint. (Med. C.-Bl. 13. 515.)

Salzgewinnung aus Soole, nach F. BALE. (Engl. Patent.) Vf. schlägt vor, die in der Glaubersalzdarstellung sich bildende gasförmige Salzsäure behufs Condensation nicht in Wasser, sondern in Salzsoole zu leiten. Die Säure nimmt den Platz des Salzes in der Flüssigkeit und man erhält so eine wässerige Lösung von Salzsäure und festes Kochsalz. (Pol. J. 218. 531.)

---

*Die Probe gelingt auch mit Milchzucker, dagegen weder mit Inosit, noch, wie auch PETTENKOFER angiebt, mit Mannit.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 6. **Chemisches** 9. Februar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie, von Rud. Wagner. (Schluss, vergl. C.-Bl. 1875. 796.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Mendelejeff u. **N. Kajander**, Ueber den *Ausdehnungscoëfficienten der Luft* bei gewöhnlichem Drucke. Derselbe beträgt bei einem Drucke von 750—770 Mmtr. 0,0036893. Der mögliche Fehler ist im Durchschnitte ±0,0000005. Damit wird $\frac{1}{\alpha} = 271{,}42$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1681.)

E. Mach und **J. Wosyka**, Ueber einige *mechanische Wirkungen des elektrischen Funkens*. (Pogg. Ann. **156**. 407.)

W. Holtz, Ueber einige neue *elektrische Lichterscheinungen*. (Pogg. Ann. **156**. 493.)

R. Herwig, Ueber die *Magnetisirbarkeit cylindrischer Eisenröhren* in verschiedenen Richtungen. (Pogg. Ann. **156**. 430.)

Elektrischer Warner gegen Erstickungsgefahr durch Kohlenoxydgas. Der kleine, von dem Engländer Ansel construirte Apparat beruht auf der Diffusion der Gase u. der Beobachtung, dass specifisch leichtere Gase schneller diffundiren wie schwerere. Derselbe besteht aus einer birnförmigen Schale, welche oben mit einer porösen Membran, am besten mit einer matt gebrannten Thonplatte verschlossen ist. Am Boden steht die Schale mit zwei communicirenden Röhren in Verbindung, die bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt sind. Die Röhre, welche nicht mit der Schale in unmittelbarer Verbindung steht, endigt in eine kleine hohle Glaskugel, von deren Decke ein Platindraht bis beinahe an die Oberfläche des in der Röhre befindlichen Quecksilbers hinabreicht. Eine elektrische Batterie, in deren Leitung ein Läutewerk eingeschaltet ist, steht mit der einen ihrer Elektroden mit dem Platindrahte u. mit der anderen mit dem in den communicirenden Röhren enthaltenen Quecksilber in Verbindung, so dass, wenn der Platindraht mit dem Quecksilber in Berührung kommt, der Strom geschlossen und das Läutewerk in Bewegung gesetzt wird. Kommt nun der Apparat in einen Raum, der mit Kohlenoxydgas gefüllt ist, so diffundirt das specifisch leichtere Gas mit grösserer Schnelligkeit durch die poröse Membran ins Innere der mit atmosphärischer Luft gefüllten Schale, als die Luft nach Aussen zu diffundiren im Stande ist. In Folge dessen entsteht in der Schale ein gewisser Druck, der das Quecksilber in der einen der communicirenden Röhren niederdrückt und in der anderen emporhebt, so dass dort Quecksilber den Platindraht berührt, den Strom der elektrischen Batterie schliesst und das Läutewerk in Bewegung setzt. Die Anwesenheit einer verhältnissmässig geringen Menge Gas in dem Raume bewirkt bereits die Schliessung des Stromes und man braucht daher blos den Apparat in Schlafzimmern, in welchem ein Ausströmen von Gas aus der Leitung stattfinden könnte, aufzustellen, um sofort bei jeder Gefahr nach dieser Richtung hin gewarnt zu werden. (Arbeitgeber; Ind.-Bl. **12**. 457.)

L. Pfaundler, Ueber *Differential-Luftthermometer*. Das Berthelot'sche Luftthermometer mit Capillarmanometer hat den Nachtheil, dass seine Angaben vom jeweiligen Baro-

meterstande abhängen. Diesem Uebelstande sucht der Vf. durch Anwendung von Differential-Luftthermometern mit capillaren Manometern zu begegnen. Er erörtert die allgemeine Formel, welche zur Berechnung der Temperatur in Celsiusgraden aus den Angaben des Instrumentes dient und zeigt, unter welchen Constructionsbedingungen diese Formel sich so vereinfacht, dass an Stelle der Rechnung eine einfache Ablesung treten kann, er untersucht ferner die möglichen Fälle in Bezug auf das Druckverhältniss der eingesperrten Luft und gelangt so zu einer grösseren Anzahl von Constructionen dieses Thermometersystemes, welche zwar alle auf demselben Principe beruhen, aber im Einzelnen sich durch ihre äussere Form sowohl, wie durch ihre Anwendbarkeit wesentlich unterscheiden. — Zum Schlusse wird noch eine, wie es scheint, bis jetzt noch nie angewendete Anordnung, der man den Namen Doppelgefäss-Luftthermometer od. auch Differentialdruckthermometer geben könnte, beschrieben, welche mehrfache Vortheile zu gewähren verspricht. Zwei Figurentafeln dienen zur Darstellung der beschriebenen Constructionen. (Wien. Anz. 1875. 221.)

W. H. Cripps, Ueber ein neues *Thermometer*. Dasselbe zeigt nicht nur die Maximal- und Minimaltemperaturen, sondern markirt auch zugleich mittels eines Stiftes die Temperaturveränderungen. (L'Inst. 1875. 387.)

3. Anorganische Chemie.

P. Muir, Ueber *Nitrosyltribromid* und *Schwefelbromid*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 844; C.-Bl. 1875. 562.)

Debus, Theorie der *Zersetzung des Schiesspulvers* beim Feuern. Nach dem Vf. geht die Zerlegung in folgenden Stadien vor sich:

$$\text{I. } 34\,KNO_3 + C_{35} + O = 12\,K_2CO_3 + 9\,CO + 14\,CO_2 + 12\,N_2$$
$$\text{II. } 16\,KNO_3 + C_8 + S_n = 8\,K_2SO_4 + 8\,CO_2 + 8\,N_2$$
$$\text{III. } 6\,K_2SO_4 + C_{11} + S + O = 5\,K_2S + K_2S_2O_3 + 11\,CO_2.$$

Die beiden ersten Reactionen finden gleichzeitig Statt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1600.)

J. J. Acworth, Ueber die *Wirkung der Salpetersäure auf Kupfer, Quecksilber etc.* und *den Einfluss metallischer Nitrate auf die Reaction*. Kalte verdünnte Salpetersäure entwickelt mit Kupfer ein Gas, welches 90—95 p. c. Stickoxyd, 4—10 p. c. Stickoxydul und etwas Stickstoff enthält. Erhöhung der Temperatur und zunehmende Stärke der Säure steigern die Reaction. Sobald die Lösung von Kupfernitrat gesättigt ist, sinkt das Volum des Stickoxydes auf 60—40 p. c., das des Stickoxyduls steigt auf 20—50 p. c. und des Stickstoffes auf 4—8 p. c. Conc. Salpetersäure wird durch Kupfer bei Gegenwart einer conc. Lösung von Kupfernitrat beinahe ganz zu Stickoxydul zersetzt. Mindestens enthält das Gas 85 p. c. davon. Kaliumnitrat hat einen geringen oder gar keinen Einfluss auf die Entwickelung des Stickoxydes. Ammoniumnitrat entwickelt viel Stickstoff und Stickoxydul mit wechselnden Mengen von Stickoxyd. Durch Zink wird die Salpetersäure bei Gegenwart von Ammoniumnitrat fast ganz zu Stickgas reducirt. Eisen verhält sich ebenso. Quecksilber, Salpetersäure und Ammoniumnitrat geben nahezu reinen Stickstoff. Silber entwickelt hauptsächlich Stickoxyd und Stickstoff. Silber und Ammoniumnitrat geben mit Salpetersäure etwas Stickoxyd und 64—82 p. c. Stickstoff. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 828.)

L. H. Friedburg, Ueber *Schwefelkohlenstoff*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1616.)

J. W. Thomas, Ueber *die in den Steinkohlen von Süd-Wales enthaltenen Gase*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 793.)

Z. H. Skraup, Ueber die *Einwirkung von Halogenen auf Ferridcyankalium*. Vf. leitete Chlorgas durch eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium und erhielt als Hauptproduct bräunlichgelbe glänzende Nadeln, deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid Anfangs braun, bei weiterem Zusatze grün gefärbt wird. Dieser Körper ist noch nicht weiter untersucht worden. Ferner liess er in neutraler Lösung gleichzeitig $KClO_3$ und HCl nach der Formel $3Fe_2Cy_{12}K_6 + KClO_3 + 6ClH$ einwirken und erhielt nach Zusatz von Alkohol schwarze Tropfen, die sich am Boden des Gefässes zu einer violetten Schicht sammelten und nach 24stündigem Stehen in eine schwarze Krystallmasse verwandelten. Dieselbe verhielt sich ganz ähnlich wie die Verbindung, welche Städeler durch Einwirkung von Jod auf Ferridcyankalium erhalten hatte. Auch dieser Körper, dessen empirische Zusammensetzung vielleicht $FeCy_6K_3$ ist, soll noch näher untersucht werden. Vf. veröffentlicht diese Notiz nur darum, weil Bong (S. 35) kürzlich einen Körper beschrieben hat, den er durch Eingiessen von H_2SO_4 in eine Lösung von gleichen Theilen $KClO_3$ und $Fe_2Cy_{12}K_6$ erhielt, dessen Eigenschaften im Wesentlichen mit den vom Vf. beschriebenen übereinstimmen und für den auch er die Zusammensetzung $FeCy_6K_2$ vermuthet. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1503.)

4. Organische Chemie.

O. Wallach und **M. Hoffmann**, Ueber die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren:* Acetanilid, Acetäthylamid. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1567.)

A. Petit, Ueber die *Umwandlung der Stärke durch Diastase* unter Entstehung einer *neuen Zuckerart*. Wenn man 1 Grm. Diastase auf 1 Kgrm. Stärkekleister (mit einem Gehalte von 10 p. c. Stärke) eine Stunde lang einwirken lässt, die Flüssigkeit filtrirt u. längere Zeit kocht, um die weitere Einwirkung der Diastase zu verhüten, so enthält die Lösung ausser gährungsfähriger und die Kupferlösung reducirender Maltose noch eine andere gährungsfähige Zuckerart, welche die Fehling'sche Flüssigkeit, selbst nach 5 Minuten langem Kochen mit 1 procent. Schwefelsäure nicht reducirt. Die Menge dieser neuen Substanz beträgt ungefähr $^3/_4$ des reducirenden Zuckers. Das Dextrin, welches in jener Lösung enthalten ist, wird durch Zusatz von 5 Vol. 95 proc. Alkohols präcipitirt und beträgt nahezu 5 p. c. des festen Rückstandes. Versetzt man 0,10 Grm. des Verdampfungsrückstandes nach der Abscheidung des Dextrins in Gährung, so erhält man genau die Menge Kohlensäure, welche durch 0,10 Grm. Glykose entsteht. Bei diesen Versuchen ist also abgesehen von der geringen Menge Dextrin die ganze Menge der Stärke unmittelbar in Zuckerarten umgewandelt worden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 519.)

A. Girard, Ueber ein *durch Wasseraufnahme gebildetes Derivat der Cellulose*. Zwischen der normalen Cellulose, wie man sie aus den Organen der Gewächse abscheidet, und der modificirten gelatinösen Form derselben, welche Béchamp im Jahre 1856 erwähnt, beobachtet man noch einen eigenthümlichen, wenn auch nicht bestimmt charakterisirten Zustand dieser Substanz, dessen Bildung man oft bei industriellen Operationen begegnet. Die Cellulose verliert in diesem Falle ihre Festigkeit und wird zerreiblich. Vf. hat es unternommen, Diesen Zustand der Cellulose genauer zu studiren und erkannt, dass derselbe die erste Modification ist, welche die Substanz unter der Einwirkung von Säuren erleidet. Die nothwendigen Bedingungen zu ihrer Bildung müssen mit Sorgfalt eingehalten werden; die Säure muss eine ganz bestimmte Concentration haben, eine bestimmte Zeit und bei einer bestimmten Temperatur auf die Cellulose einwirken. Man kann nach verschiedenen Methoden arbeiten. Das beste Verfahren aber besteht darin, dass man die Cellulose befeuchtet, dann kalt in eine Schwefelsäure von 45° B. taucht und die Dauer der Einwirkung von der Permeabilität der Substanz abhängig macht. Mit reiner gekrämpelter Baumwolle reichen 12 Stunden aus. Nach Verlauf dieser Zeit sind die Baumwollenfasern anscheinend nicht verändert; unter dem Mikroskope erscheinen sie nur etwas aufgebläht, gestreckt und mit sehr adhäsiven Eigenschaften begabt; presst man sie aber zwischen zwei Glasplatten, so zerfallen sie sofort in ein Menge kleiner unregelmässiger Stücke. Trotz ihrer Zerreiblichkeit lässt sich die Substanz doch gut auswaschen und bei niederer Temperatur trocknen, ohne ihre Gestalt zu verlieren. Im trockenen Zustande aber zerfällt sie beim geringsten Reiben zwischen den Fingern sofort in ein feines schneeartiges Pulver. Bei der Elementaranalyse ergab sie die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$, welche der Formel der Cellulose plus 1 Mol. Wasser entspricht. Dieses Mol. Wasser entweicht beim Trocknen nicht, und deshalb schlägt Vf. den Namen *Hydrocellulose* vor.

Die Hydrocellulose besitzt bestimmte charakteristische Eigenschaften. Sie oxydirt sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit; mehrere Tage auf 50° erwärmt, wird sie allmälig gelb, ihr Kohlenstoffgehalt vermindert sich, der Sauerstoffgehalt nimmt zu; wenn man sie jetzt mit Wasser auswäscht, so giebt sie eine gefärbte Substanz ab, welche Kupferlösung und Silbernitrat reducirt. Der Rückstand aber welcher nach dem Auswaschen dieses Farbstoffes hinterbleibt, ist nichts Anderes als unveränderte Hydrocellulose, entsprechend wiederum der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$. Mit schwacher (1proc.) Kalilauge erhitzt oxydirt sich die Hydrocellulose u. löst sich allmälig unter Entstehung einer stark gefärbten reducirenden Flüssigkeit auf.

Ausser dem oben angegebenen Verfahren erwähnt Vf. noch ein anderes, welches an die von Payen angewendete Methode zur Beschränkung der Säurewirkung auf Stärke bei der Umwandlung derselben in Dextrin erinnert und darin besteht, die Substanz mit einer sehr schwachen Säurelösung zu befeuchten und dann einer Temperatur von 100° auszusetzen. Unter diesen Bedingungen geht die Cellulose rasch in Hydrocellulose über, verkohlt aber bei längerer Einwirkung der Säure vollständig. — Die Entstehung der zerreiblichen Hydrocellulose vor der vollständigen Hydratation der Cellulose und der Umwandlung derselben in Zucker gestattet, wie Vf. glaubt, gewisse industrielle Vorkommnisse zu erklären, für die man bis jetzt kein näheres Verständniss besass. So kann z. B. die Entstehung des Pergamentpapieres auf eine oberflächliche Umwandlung der Papierfasern in Hydrocellulose zurückgeführt werden. Diese Fasern kleben dicht und fest aneinander, verschliessen dadurch die Poren des Papiers und machen es undurchdringlich. Wenn die Einwirkung der Säuren zu lange dauert oder das Auswaschen nur unvollständig geschieht, so werden sämmtliche Fasern in der genannten Weise umgewandelt und das Papier wird brüchig. Auch das Mürbewerden der Papiere und Gewebe bei der Chlorbleiche nach unvollständigem Auswaschen des Bleichmittels scheint sich durch Bildung von Hydrocellulose erklären zu lassen: Der Bleichkalk zersetzt sich durch die Kohlensäure der Luft, giebt unterchlorige Säure und Salzsäure, durch deren Einwirkung auf die Cellulose Hydrocellulose entsteht etc. (C. r. 81. 1105.)

Ed. Grimaux, Synthetische Untersuchungen über die *Harnsäuregruppe*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 337; C.-Bl. 1875. 372. 641.)

W. Weith, Ueber *Carboäthylphenylimid*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1530.)

W. Weith, Ueber *gemischte Sulphocarbamide: Aethylphenylsulphoharnstoff* aus Aethylamin und Phenylsenföl und aus Anilin und Athylsenföl. Zersetzung des Aethylphenylsulphoharnstoffes durch Salzsäure. Verhalten des Aethylphenylsulphoharnstoffes bei der Destillation und gegen Anilin. *Allylphenylsulphoharnstoff* verschiedener Abstammung. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1523.)

S. E. Phillips, Ueber die *Constitution der Harnsäure*. (Chem. **32**. 209.)

Ph. de Clermont, Ueber den *Phenylsulphoharnstoff*. Derselbe wird durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Schwefelcyanammonium in wässeriger Lösung auf 100° erhalten. Durch Bleioxyd wird er in Phenylcyanamid, wie Hofmann früher beobachtet hat, umgewandelt. Salzsäure, Jod und Anilin geben Derivate, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist. Der Sulphoharnstoff bleibt bei 120° unverändert, regenerirt aber bei 180° Schwefelcyanammonium. Mit Ammoniak giebt er Anilin und Schwefelcyanammonium. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 530; Ber. Chem. Ges. **8**. 1595.)

A. A. Killiet u. **E. Ador**, Ueber die *Constitution des Benzols*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 485; C.-Bl. 1875, 758.)

Aug. Laubenheimer, Ueber *Metachlornitrobenzol* und einige *gechlorte Azoverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1621.)

H. E. Armstrong u. **G. Harrow**, Ueber die Einwirkung des *schwefligs. Kaliums auf die Haloidderivate des Phenols*. Wird Trichlorphenol auf 170° mit einer conc. wässerigen Lösung von schwefligs. Kalium erhitzt, so erhält man ein Gemenge von dichlorophenolsulphos. und chlorphenoldisulphos. Kalium, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure Dichlorortho-nitrophenol und Parachlordiorthonitrophenol giebt. Ersetzt man umgekehrt die Sulphogruppe in der Orthochlorphenolorthoparasulphonsäure durch Chlor, so entstehen die beiden möglichen Dichlorphenolsulphonsäuren, nämlich Dichlorphenolortho- und Dichlorphenolparasulphonsäure. Mono- und Dichlorphenol werden ebenfalls leicht durch schwefligs. Kalium angegriffen und können dadurch in Sulphosalze umgewandelt werden. Tribromphenol aber verhält sich anders; wenn es mit schwefligs. Kalium auf 170° erhitzt wird, so entsteht nur eine sehr geringe Menge eines Sulphosalzes, während der grösste Theil in einen amorphen, in Alkalien und Alkohol unlöslichen Körper, der aber bis jetzt noch nicht genauer untersucht werden konnte, umgewandelt wird. Da bei dieser Reaction schwefels. Kalium entsteht, so ist einleuchtend, dass das Tribromphenol Reduction erleidet und vielleicht in ein Bromderivat des sogen. Phenylenoxydes $C_{12}H_8O_2$ umgewandelt wird. (Chem. N. **32**. 298.)

H. E. Armstrong u. **G. Harrow**, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromphenol*. Es ist bekannt, dass Trichlorphenol durch Salpetersäure in Dichlorchinon übergeführt wird. Die Vff. fanden dagegen, dass Tribromphenol in Paranitrodibromphenol übergeht, wenn man es mit Salpetersäure behandelt. Wird mehr als 1 Mol. Salpetersäure angewendet, so geht das Nitrodibromphenol in Dinitrobromphenol über u. letztere wird allein erhalten, wenn man mit grossem Ueberschusse von Salpetersäure arbeitet. (Chem. N. **32**. 298.)

S. Cotton, Ueber eine *Verbindung von Phenol mit schwefels. Chinin*. Eine solche entsteht, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von schwefels. Chinin mit einer gleichfalls gesättigten alkoholischen Lösung von Phenol mischt. Es scheiden sich hierbei warzige Krystallmassen ab, welche die ganze Masse der Flüssigkeit erfüllen. Vf. nennt dieselben *phenylirtes schwefels. Chinin* oder *Phenolchininsulphat*, um sie von dem Chininsulphophenylat zu unterscheiden, welches durch Verbindung der Sulphophenylsäure mit Chinin entsteht. Das Phenolchininsulphat krystallisirt aus 80—93-proc. Alkohol in freien warzenförmig gruppirten Krystallnadeln. Auch aus Wasser scheiden sich ähnliche Krystallisationen ab. Seine Löslichkeit in Alkohol ist viel geringer als die des schwefels. Chinins. Es riecht nicht nach Phenol u. besitzt auch nicht die kaustischen Eigenschaften des letzteren. Seine Formel ist $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2,8O_2\\C_{20}H_{24}N_2O_2,C_6H_6O\end{matrix}\right\}7H_2O$. Es wirkt in hohem Grade antiseptisch; bei gewöhnlicher Temperatur verliert es in trockener Luft in 24 Stunden eine ebenso grosse Menge seines Krystallwassers wie das schwefelsaure Chinin in 7 Tagen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 535.)

C. Jäger, Ueber das *Azophenol*. Die Ueberführung der Nitrosophenole in Azoderivate ist bisher nur durch Einwirkung auf Anilin und ähnliche Basen z. B. nach folgender Gleichung

$$C_6H_4OH(NO) + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5(OH)NNC_6H_5$$

gelungen. Dagegen ist es nicht möglich gewesen, das Nitrosophenol durch alkoholische Kalilauge in Azo- oder Azoxyphenol zu verwandeln, obgleich die entsprechende Reaction bei dem Nitrosodimethylanilin mit grosser Leichtigkeit vor sich geht. Es zeigt sich hier in der Nitrosogruppe derselbe Unterschied im Verhalten, wie man ihn in der Nitrogruppe zwischen dem Nitrol----[1] einerseits und dem Nitrophenol und besonders der Nitro-

benzoësäure andererseits schon längst kennen gelernt hat. Auch durch andere Reductionsmittel hat TER MEER aus dem Nitrosophenol nicht Azophenol darstellen können; es ist daher bemerkenswerth, dass diese Umwandlung durch die Einwirkung des schmelzenden Kalis bewerkstelligt werden kann.

Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Nitrosophenol. Trägt man Nitrosophenol in schmelzendes Kali ein, so verpufft der grösste Theil; es ist daher besser, das Nitrosophenol in concentrirter überschüssiger Kalilauge zu lösen, einzudampfen und dann zu erhitzen. Die Masse wurde einige Zeit bei 180° gehalten und die braune Schmelze in Wasser gelöst. Salzsäure fällt aus der Lösung einen graubrannen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Besser erschien es indessen, denselben in möglichst wenig heissem Alkohol zu lösen und die mit dem gleichen Volum Wasser versetzte Flüssigkeit bis zur anfangenden Krystallisation einzudampfen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmols der Körper constant bei 214° und schien, nach der Analyse zu urtheilen, annähernd rein zu sein. Das Azophenol ist sehr beständig, lässt sich jedoch nicht unzersetzt sublimiren. In Alkohol und in Alkalien ist es leicht, in heissem Wasser u. in Aether schwer löslich, in Benzol fast unlöslich. Was die Stellung der Azogruppe zu den Hydroxylen betrifft, so muss es, wenn keine Umlagerung bei der Kalischmelze eintritt, ein Paraazophenol, $C_6H_4(OH)NNC_6H_4(OH)$, sein. (Ber. Chem. Ges. 8. 1499.)

G. Jacobsen, Ueber *Phenylphosphorsäuren* und Chloride derselben in Monophenylphosphorsäurechlorid, Monophenylphosphorsäure, Diphenylphosphorsäurechlorid, Diphenylphosphorsäure. (Ber. Chem. Ges. 8. 1519.)

Jul. Post und **H. Mehrtens,** Ueber die *physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salze und Aether der drei isomeren Mononitrophenole, der mit α und β bezeichneten Dinitrophenole und der Pikrinsäure.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1549.)

R. Schiff, Ueber das *Nitrosothymol* und dessen Derivate. Das Nitrosothymol wird durch Auflösen von Thymol in verdünnter Kalilauge und Behandlung mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Alkohol, Aether, Chloroform lösen es leicht. Von Alkalien wird es mit rother Farbe aufgenommen. Auch conc. Schwefelsäure löst Nitrosothymol, lässt es aber bei Wasserzusatz unverändert wieder ausfallen. Die Alkaliphenolate erhält man in Form von langen dunkelgelben Nadeln, wenn man Nitrosothymol in Kali oder Natron löst und die Flüssigkeit langsam unter der Luftpumpe verdunsten lässt. Es ist dies nöthig, da die Lösung schon durch den Kohlensäuregehalt der Luft zersetzt wird. Die schweren Metalle geben verschieden gefärbte amorphe Niederschläge. Der *Benzoyläther*, durch Einwirkung des Kaliumsalzes auf Benzoylchlorid erhalten, bildet schöne, gelbe, glänzende Nadeln, welche bei 110° schmelzen. Durch Oxydation des Nitrosothymols mit Ferridcyankalium erhält man einen gelben Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt schöne concentrisch gruppirte Nadeln von *Nitrothymol* (Schmelzp. 137°) giebt. Mit conc. Salzsäure übergossenes Nitrosothymol löst sich unter Erwärmen auf, während sich gleichzeitig ein rothes Oel bildet, das gewaschen und getrocknet zu einer rothen Strahlenmasse erstarrt. Mit Kali giebt es schön ausgebildete, orangefarbene Krystalle eines Kalisalzes. Das Product verhält sich genau so wie das von ENGELHARDT u. LATSCHINOFF erhaltene *Dinitrothymol.* Durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure entsteht salzsaures Amidothymol in Form kleiner weisser Krystalle, die sich bei 210—215° unter Braunfärbung zersetzen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht nicht, wie nach JÄGER's Versuchen hätte erwartet werden können, Diazothymol, sondern das schon bekannte *Dinitrothymol.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1500.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Gutzeit, Ueber das *Vorkommen von Aethylalkohol und seiner Aether im Pflanzenreiche.* In den Früchten von Heracleum giganteum hort. haben bereits FRANCHIMONT und ZINCKE Octylacetat und Hexylbutyrat nachgewiesen. Vf. bestätigt diese Angaben zum Theil; andererseits fand er noch Methyl- und Aethylalkohol theils als solche, theils als Aether. Es wurden dieselben in Heracleum, Pastinaca sativa L. u. Anthriscus cerefolium Hoffm. gefunden. Demnach ist das Vorkommen des Aethylalkoholes in nicht gegohrenen Pflanzensäften ausser Zweifel gestellt. (Ann. Chem. Pharm. 177. 344.)

Alb. Fitz, Ueber *alkoholische Gährung durch den Schimmelpilz Mucor racemosus.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1540.)

Ed. Meusel, Erwiderung auf die Berichtigung TRAUBE's über die *Sauerstoff übertragende Wirkung der Bakterien* (1875. 787). Vf. führt zunächst seine frühere Mittheilung ergänzend an, dass aus Traubenzucker und Kalium- oder Natriumnitrat die Bakterien eine durch Bleiacetat fällbare Säure bilden. Entsprechend dieser Säurebildung tritt in verschlossenen Gefässen salpetrige Säure auf, die beim Oeffnen einer 8-Literflasche sofort durch den stechenden Geruch, wie durch die Jodstärkereaction zu erkennen ist. Vf. führt dies an, weil dadurch die freie salpetrige Säure bei derartigen Vorgängen in Betracht gezogen werden

muss. Was ferner die Reclamation Traube's betrifft (a. a. O.), so citirt Vf. aus der von Tr. angezogenen Schrift einige entnommene Stellen, welche sich auf den vorliegenden Gegenstand beziehen können, sowie auch Angaben anderer Chemiker, um dadurch zu zeigen, dass Tr. mit Unrecht die Priorität des vom Vf. gezogenen Schlusses: „Die Bakterien bewirken die Uebertragung des Sauerstoffes selbst dann, wenn er in chemischen Verbindungen ist" beansprucht. Uebrigens hat der Gegenstand für den Vf. noch nach einer anderen Richtung hin Werth. Erstens werden die Bakterien mit Nitraten manchem Chemiker als Oxydationsmittel dienen zum Studium der Kohlenhydrate, der Eiweisskörper etc., und ausserdem sind die Nitrate so verbreitet im Haushalte der Natur und ihre bereits erkannten Functionen sind so wichtig, dass eine neue Umsetzung derselben, namentlich bei Vorgängen allgemeiner Art, eine Reihe neuer Gesichtspunkte erschliessen muss. Wenn Vf. nun die von ihm beschriebene Nitratfäulniss besonders auf die hauptsächlichsten Bestandtheile der Pflanze ausdehnte (Cellulose, Stärke, Zucker, Eiweisskörper) und hier Nitritbildung fand, so will er dem Leser überlassen zu entscheiden, ob die Nitratfäulniss einen neuen Gesichtspunkt für die Pflanzenfäulniss in sich trägt, oder ob Traube berechtigt sein sollte, diese Folgerung für alt zu erklären, resp. für sich zu reclamiren. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1653.)

T. L. Phipson, Ueber das *Noctilucin*, die phosphorescirende Substanz der leuchtenden Thiere. (Chem. N. **32**. 220.)

L. Hermann u. **Th. Steeger**, Ein Beitrag zur Kenntniss des *Hämoglobins*. Nach den Beobachtungen von Lothar Meyer, Pflüger und Zuntz kann man aus mit Säure versetztem Blut den Sauerstoffgehalt des Hämoglobins nur zum kleinsten Theile durch Auspumpen erhalten. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Zersetzung des Hämoglobins, bei welcher der Sauerstoff von einem Zersetzungsproducte festgebunden wird. Zu dem Zwecke wurde arterielles Blut in einen Kolben mit heissem Wasser (80—90°) geleitet, der mit dem Vacuum in Verbindung stand. Es wurde nur etwa $^1/_3$ des darin enthaltenen Sauerstoffes durch Auspumpen erhalten. Es fragte sich nun, ob nur der Sauerstoff dieses Verhalten zeige, von den Spaltungsproducten in Beschlag genommen zu werden, oder auch andere Gase, die Verbindungen mit Hämoglobin bilden. Zur Entscheidung dieser Frage wurde in denselben Kolben mit Kohlenoxyd und in einem Versuche mit Stickoxyd gesättigtes Blut geleitet. Von dem ersteren wurden nur 1,7 resp. 1,8 Vol. p. c. Kohlenoxyd erhalten, von dem letzteren 4,9 Vol. p. c. Stickoxyd und Sauerstoff. Auch diese Gase werden also bei der schnellen Zersetzung des Hämoglobins von den Spaltungsproducten gebunden. (Med. C.-Bl. **14**. 31.)

Al. Schmidt, *Untersuchungen des Blutserum, des Eiereiweiss und der Milch durch Dialyse* mittels geleimten Papiers. Nachdem Vf. gefunden, dass das sogenannte englische Pergamentpapier kein wirkliches Pergament, sondern eine mit besonderer Sorgfalt hergestellte Sorte gewöhnlichen mit Alaun und Leim geleimten Schreibpapiers ist, zieht er es vor, das de la Rue'sche Papier mit verdünnter Salzsäure und Wasser auszuziehen und dann durch kurzes Eintauchen in eine 1-proc. Leimlösung mit einem dünnen Leimüberzug zu versehen. Das Blutserum wird neutralisirt, mit dem 10-fachen Volum starken Alkohols gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, gekocht, abfiltrirt, das Coagulum mit einem Gemisch von 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser, dann mit absolutem Alkohol, endlich mit Aether gewaschen. Die löslichen Salze, die in der Flüssigkeit waren, bleiben dabei gelöst, das Eiweisscoagulum enthält nur die unlöslichen Erdphosphate.

1. Dialysirt man verdünntes Serum oder Lösungen von Hühnereiweiss, so tritt zuerst ein Stadium ein, in dem die Lösung beim Kochen nicht mehr gerinnt — sie reagirt indessen alkalisch und enthält noch Spuren von Salzen. Im weiteren Verlaufe der Dialyse wird die Reaction neutral, die Eiweisslösung ist frei von löslichen Salzen und hinterlässt beim Verbrennen nur Erdphosphate. Unterwirft man eine angesäuerte Lösung der Dialyse, so bleibt sie noch eine Zeit lang gerinnungsfähig, wenn auch schon alle Salze aus ihr entfernt sind, und zwar so lange, bis auch die letzte Spur Säure ausgetreten ist. Die Menge der im Eiweiss noch enthaltenen Erdphosphate nimmt mit der Dauer der Dialyse fortdauernd ab u. zwar nicht nur absolut, sondern auch relativ zur Menge des Eiweiss — bis auf 0,194 p. c. des Eiweiss. Der gelöste Zustand des Eiweiss hängt also weder von dem Alkaligehalt noch von dem Gehalte an Erdphosphaten ab — das Eiweiss ist vielmehr ein an sich in Wasser löslicher Körper. Die Erdphosphate treten in das Diffusat über in Verbindung mit einem stickstoffhaltigen organischen Körper und bleiben nach Entfernung des ins Diffusat übergegangenen Eiweiss in Lösung.

2. Milch. Den früheren Mittheilungen des Vf. über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1875. 310) wird hier noch hinzugefügt, dass die Säuerung der Milchdiffusate auch bei Verwendung von alaunfreiem Papier eintritt, also nicht von der Gegenwart dieses abhängt, in manchen Fällen aber überhaupt ausbleibt. Ein gewisser Antheil der Diffusate unterliegt der Säuerung überhaupt nicht: sammelt man nämlich nach Entfernung aller löslichen Salze und des Milchzuckers die nun erhaltenen Diffusate gesondert, so erhält man eine Flüssigkeit, welche neben Erdphosphaten nur noch gewisse organische Substanzen enthält und keine Neigung zum Sauerwerden zeigt. Ebenso wie das Albumin tritt auch das Caseïn zum Theil durch

das Papier hindurch. Sehr eigenthümlich verhält sich die durch Dialyse gereinigte Milch zu Lab. Anfangs nämlich steigt die Gerinnungsfähigkeit der Milch durch Lab, d. h. die Gerinnung tritt bei niedriger Temperatur ein und zwar ist die Ursache dieser Erscheinung die Entfernung der Alkalisalze, welche der Gerinnung entgegenwirken — bei weiterem Fortgang der Dialyse dagegen wird die Milch ganz unfähig, durch Lab zu gerinnen — es muss also durch Dialyse ein Körper austreten, welcher die Labgerinnung vermittelt. Die Gerinnbarkeit durch Lab kann wieder hergestellt werden durch Zusatz von Diffusat zur Milch, jedoch wirken in dieser Hinsicht nur die Diffusate von während der Dyalyse sauer gewordener Milch: eine spontane Säuerung des Diffusates reicht hierzu nicht aus.

Zum Schlusse wendet sich Vf. gegen Hetzsius, welcher den Mangel der Gerinnbarkeit der Schmidt'schen Eiweisslösungen auf ihren Alkaligehalt zurückzuführen gesucht hat. Vf. erwidert dagegen, dass Hetzsius überhaupt keine ganz salzfreien Lösungen in Händen gehabt habe und dass vollkommen neutrale Lösungen von Eiweiss, wenn sie von Salzen frei sind, gleichfalls beim Kochen und Alkoholzusatz nicht gerinnen. (Med. C.-Bl. **14**. 10.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Dumas, Ueber die Natur des *Probirsteines*. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 263.)

J. A. Wanklyn, Variation in der *Zusammensetzung der Flusswässer*. (Chem. N. **32**. 207. 219.)

R. Cowper, Ueber *krystallisirtes Zinkoxyd aus einem Hohofen*. (Philos. Mag. [4] **50**. 414.)

J. Andrews, Beobachtungen über *Veränderungen des Flusswassers*. (Chem. N. **32**. 299.)

St. Meunier, Bemerkungen über Tschermak's Theorie der *Bildung der Meteoriten* (vgl. C.-Bl. 1875. 453). Tschermak erklärt die Meteoriten als Bruchstücke von Himmelskörpern, die in Folge von grossen Eruptionen in den Weltraum geworfen worden sind. Vf. bemerkt hierzu, dass er schon seit langer Zeit ähnliche Ansichten ausgesprochen habe. (C. r. **81**. 1278.)

L. Smith, Ueber einen *krystallisirten Schwefelkohlenwasserstoff* aus dem Innern eines *Meteoreisens*. Als Vf. einen Graphit, der aus dem Innern des Meteoreisens von Sevier Co. Jenn stammte, mit Aether behandelte, erhielt er eine kleine Menge nadelförmiger Krystalle von eigenthümlichem Geruch, welche übereinzustimmen scheinen mit den von Roscoe im Jahre 1863 (C.-Bl. 1863. 718) beschriebenen aus dem Meteoriten von Alais gewonnenen. Roscoe betrachtet seine Substanz als ein Gemenge von freiem Schwefel und einem Kohlenwasserstoff, welcher mit dem Könlit Aehnlichkeit hat. Vf. hat die Krystalle des Meteoriten von Alais genauer untersucht und mit den seinigen verglichen. Beide verhalten sich ganz analog und er betrachtet daher dieselben als eine einheitliche Verbindung von Schwefelkohlenstoff u. Wasserstoff, welche er mit dem Namen *Cölestialit* bezeichnet. (C. r. **81**. 1055.)

8. Technische Chemie.

A. Esilman, *Reinigung von braunem schwefels. Ammoniak*. (Chem. N. **32**. 197.)

Fr. Bode, Ueber *mechanische Röstöfen*. (Pol. J. **219**. 53.)

Veissin's *Cupolofen*. Bei der Construction seines Cupolofens ging Vf. von dem Princip aus, dass die Heizkraft der Coaks möglichst ausgenützt resp. eine vollständige Verbrennung derselben zu Kohlensäure erreicht wird, wenn man über der eigentlichen Schmelzzone durch eine zweite höhere Lage Düsen dem Ofen so viel Wind zuführt, dass das vor der unteren Reihe Düsen gebildete Kohlenoxyd zum grössten Theile zu Kohlensäure verbrannt wird, was man bekanntlich an dem Verschwinden der Gichtflamme erkennt. Die Düsen in der unteren Reihe sind geneigt und schliessen mit dem Herde ab, der gegen den konischen Schacht etwas erweitert ist. Die Vortheile des Systems sind nach dem Erfinder: 1. grosse Brennmaterialersparniss, 2. regelmässiger Gang und leichte Bedienung des Ofens, 3. schnelles Niederschmelzen der Gichten, 4. die Möglichkeit, Coaks von mittlerer Qualität anwenden zu können, 5. die Leichtigkeit, jeden Ofen eines beliebigen Systems in das vorliegende umconstruiren zu können, und endlich 6. die Möglichkeit, solche Oefen von einer beliebigen Production (von 500 bis 2000 Kgrm. pro Stunde) errichten zu können. (Pol. J. **218**. 490.)

Fr. Laur, Ueber die Anlage von *Zinkhütten* u. über die *Zinkindustrie* im Allgemeinen. (B.- u. Hüttenm. Z. **35**. 6.)

Fr. Kick, Studien über *Galvanoplastik*. Die Hauptforderungen, welche man an einen galvanoplastischen Niederschlag zu stellen hat, sind Homogenität und Cohärenz desselben. Vf. erörtert die hierzu erforderlichen Mittel und Umstände. Gewöhnlich wird der Stromstärke ein sehr grosser Einfluss zugeschrieben, doch ergiebt sich aus des Vf's. Erörterungen, dass die Beschaffenheit des Niederschlages in erster Reihe von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, von der Stromstärke aber innerhalb weiter Grenzen nicht oder nur insofern abhängig ist, als durch stärkeren Strom oft eine raschere Veränderung der Flüssigkeit oder secundäre Zersetzungen bedingt sind. Der Elektrolyt oder die Zersetzungsflüssigkeit für

Kupferniederschläge (auf alle Matrizen, welche sich in der Flüssigkeit nicht verändern) ist am vortheilhaftesten Kupfervitriollösung mit einem Zusatze von mehr als ¼—7 p. c. Schwefelsäure. Man wird geeignete Flüssigkeiten erhalten, wenn man Kupfervitriollösungen von 15—20° B. durch Zusatz von Schwefelsäure um 1—2° B. verstärkt. Welche Verbindung eines Metalles, in Lösung gebracht, sich als Elektrolyt eignet, muss durch spätere Versuche noch bestimmt werden; hierzu nehme man Stromquellen mittlerer Stärke (Daniell'sche, Smee'sche und dergl. Elemente), indem sich störende Nebenprocesse hier weniger einstellen. Misslingen die Versuche, so ist die Flüssigkeit zu ändern, resp. dieselbe auf ihre Reinheit zu prüfen. Aenderungen in der Stromstärke versprechen keinen Erfolg. — Weiter erörtert Vf. die Mittel, welche die Adhäsion des metallischen Niederschlages an der metallischen Unterlage befördern. Die diesbezüglich durchgeführten Versuche ergaben kein neues Resultat; denn es ist mehrseitig bekannt, dass festes Anhaften dadurch erreicht wird, dass man die Kathode zuerst eine kurze Zeit zur Anode macht und hierauf den Strom wechselt. In dieser Weise wurde z. B. Messing mit Kupfer so fest überzogen, dass der sonst leicht ablösbare Ueberzug nicht entfernt werden konnte. Ein wesentlicher Uebelstand dieses Vorganges ist die Verunreinigung des Bades, welche selbst dann nicht ganz wegfällt, wenn man getrennte Gefässe benutzt. Für Verkupfern von Eisen reicht einfaches Eintauchen desselben in folgende Lösung. Man mischt 1 Thl. Kupfervitriollösung von 18° B. mit 4 Thln. Wasser und setzt ¹/₆ Thl. engl. Schwefelsäure zu. Man braucht das zu verkupfernde wohl gereinigte Eisen nur einzutauchen, um es gut zu verkupfern. Ist die Flüssigkeit verdünnter, so gelingt dies ebenso gut, nur muss man die Einwirkung etwas verlängern, z. B. 2 bis 3 Mal eintauchen. Die Flüssigkeit muss freie Säure enthalten. (Pol. J. **218**. 1.)

Jenny, Ueber *Türkischrothfärberei*. (Must.-Ztg. **24**. 462. 470.)

Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie,

von

Rud. Wagner.*

(Schluss.)

VIII. *Anwendung des Broms in der Probirkunst und der technischen Analyse.*

1. Bestimmung des Kohlenstoffes und Schwefels im Roheisen und im Stahle. So viel mir bekannt, war Berthier (Annal. de mines (3) 1833. 3. 209 u. 215) der Erste, der das Brom in der Probirkunst, namentlich in der Analyse der Eisensorten, verwendete. Das Brom in gesättigter wässeriger Lösung löst das Eisen zu Bromeisen auf und verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure und den Phosphor in Phosphorsäure, während der als Graphit vorhandene Kohlenstoff ungelöst zurückbleibt. Ein Stück graues Roheisen von 10,52 Grm. Gewicht war nach einer 24stünd. Digestion mit einem Ueberschusse an Bromlösung vollständig unter Zurücklassung von siliciumhaltigem Graphit gelöst. Die rückständige Kohle wird, nachdem sie von der Flüssigkeit, die Bromeisen, Schwefelsäure, Phosphorsäure (und unter Umständen auch Arsensäure) enthält, getrennt worden ist, mit Wasser, zu welchem etwas Bromkalium gesetzt wurde, ausgewaschen und schliesslich nach dem Trocknen der Kohlenstoffgehalt in gewöhnlicher Weise elementaranalytisch bestimmt. Mit der Lösung, die von dem Kohlenstoffe getrennt wurde, lässt sich, nachdem das freie Brom durch Erhitzen der Flüssigkeit verjagt wurde, das Eisen, die Schwefelsäure und die Phosphorsäure (event. die Arsensäure) durch Titriren bestimmen. In der 1862 von T. Nickles (Repert. de chim. appliquée 1862. 872) in Nancy veröffentlichten Arbeit über die Analyse von Stahl u. Gusseisen mit Hülfe von Brom findet sich der einzuschlagende Weg eingehend geschildert.

Die vor zwei Jahren von R. Fresenius (Ztschr. f. analyt. Chemie 1873. **13**. 37)

---

* Vergl. C.-Bl. 1875. 796.)

vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Schwefels im Roheisen und Stahl, die darin besteht, dass die beim Auflösen des Eisens in Salzsäure sich entwickelnden Gase in eine Lösung von Natriumplumbat geleitet werden, wobei der Schwefel des Eisens als Schwefelblei zum Vorschein kommt, dürfte, wie T. Moffat-Johnston (Jahresber. 1874. 10) bereits mit Recht hervorgehoben, in der Weise zu modificiren sein, dass man die sich entwickelnden Gase durch eine wässerige oder salzsaure Bromlösung leitet, um allen Schwefel des Schwefelwasserstoffes sofort in Schwefelsäure überzuführen.

Ueberhaupt bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, des Schwefels der Alkalisulphurete, -Sulphite und Hyposulphite dürfte das Brom allen übrigen Agentien vorzuziehen sein. Auch bei dem von R. Hoffmann (Jahresber. 1873. 385) herrührenden Verfahren der Ultramarinanalyse ist das Brom zum Aufschliessen und zur Bestimmung des Gesammtschwefels in jeder Hinsicht zu empfehlen. Das Aufschliessen des Ultramarins mit conc. Salzsäure ist niemals ein vollständiges; in dem Rückstande kann man, wie auch E. Büchner (vergl. Polyt. Journ. 215. 166) gefunden hat, in den meisten Fällen unter dem Mikroskope noch unzersetztes Ultramarin auffinden. Eine mit Salzsäure erhitzte wässerige Lösung von Brom entfärbt und zersetzt sofort alle Arten von Ultramarin, doch Grün etwas langsamer als Blau und Violet (Fr. Goppelsröder empfiehlt die Anwendung des Broms gleichfalls bei der Analyse der Ultramarine; vergl. Etude pratique et théorique sur les Outremers, Mulhouse 1875. 23). Die Bestimmung des Gehaltes der Kammergase an schwefliger Säure in der Schwefelsäurefabrication ist wahrscheinlich auch mit Hülfe von Brom (und des modificirten F. Reich'schen Apparates; vergl. Phil. Schwarzenberg, Technol. der chem. Producte 1865. 377) ausführbar.

2. Bei der Goldprobe ist die Anwendung des Broms gleichfalls indicirt. Es werden die goldarmen Erze, Arsenabbrände oder Pyritrückstände in der Menge von 50 bis 200 Grm. in einem Extractionsgefässe mit Bromlösung digerirt, aus der vom Erze oder Abbrande getrennten Flüssigkeit wird, nachdem das überschüssige Brom durch Erhitzen ausgetrieben worden ist, mittels Ferrosulphat das Gold gefällt und darauf in gewöhnlicher Manier mit Blei abgetrieben.

3. In der Analyse der in der Natur vorkommenden oder als Hüttenproducte auftretenden Sulphide und Sulphurete ist das Brom in wässeriger u. salzsaurer Lösung das bequemste aller Lösungsmittel. Wie früher schon gesagt, gebührt das Verdienst, das Brom in die Mineralanalyse eingeführt zu haben, P. Waage in Christiania (1871) und E. Reichardt in Jena (1874).

Auf Grund meiner (im Verein mit Georg Warnecke ausgeführten) Versuche ist das Brom anwendbar zum Aufschliessen, resp. Lösen folgender Mineralien und metallurgischen Producte:

Schwefelkies, Kupferkies, metallisches Nickel und Kobalt, Kupferstein, Nickelspeise, Zinnfolie, Scheidemünzmetall, Phosphorbronce, Auripigment und Realgar, Musivgold, Fahlerze, Bournonit, Zinkblende u. Antimonglanz. (D. Ind.-Ztg. 1876. 33; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Benutzung der Sonnenwärme zu Heizeffecten durch einen neuen Planspiegelreflector, von C. GÜNTNER. In Folge des Berichtes über einen von MUCHOT construirten Apparat zur Benutzung der Sonnenwärme (Compt. rend. vom 4. Oct. 1875) weist Vf. darauf hin, dass er schon viel früher über diese Frage eingehende Versuche machte und die Resultate derselben im Jahre 1864 (Pol. Journ.) veröffentlicht hat. Er erörtert hierauf die Construction seines neuen Planspiegelreflectors, mit welchem auf sehr einfache und leichte Art eine massenhafte Concentration der Sonnenstrahlen bewirkt werden kann, und hebt hervor, dass dieser Reflector in südlichen Gegenden zu Abdampfprocessen, zur Gewinnung des Seesalzes und zu Bewässerungen mit Vortheil benutzt werden könnte. (Wien. Anz. 1875. 217.)

Zur Prüfung des Rothweines, von R. BÖTTGER. Zur Prüfung des Rothweines auf den Farbstoff der schwarzen Malve, welcher augenblicklich in ganz kolossalen Massen zur künstlichen Darstellung von Rothwein Verwendung findet, empfiehlt Vf. folgende Reaction: Man mischt 10 C.-C. Rothwein mit 90 C.-C. destillirtem Wasser, nimmt von diesem Gemische 80 C.-C. und setzt 10 C.-C. einer conc. Lösung von Kupfervitriol hinzu. Ist der Wein echt, so wird er sofort entfärbt; ist er dagegen mit schwarzer Malve gefärbt, so entsteht eine prachtvolle, violett aussehende Flüssigkeit. (Ztschr. anal. Chem. 15. 107.)

Prüfung der Chininsalze auf Beimischung von Strychnin- und Morphinsalzen, von H. HAGER. Bekanntlich sind seit wenigen Jahren einige Male die in der Ueberschrift genannten giftigen Alkaloide den Chininsalzen beigemischt angetroffen worden. Dieser betrübende Umstand hat mehrere Menschenleben gekostet. Die Frage, auf welche Weise diese giftigen Alkaloïde in das Chininsalz hineingekommen sind, hat ihre Beantwortung nicht gefunden. Wiederholen kann sich diese giftige Beimischung vielleicht nach einigen hundert Jahren, dennoch muss sie der Apotheker alle Tage fürchten und er jeden kleinen vom Droguisten bezogenen Posten Chininsalz einer besonderen Prüfung unterziehen. Grosse Posten Chininsalz, welche sich noch der Originalverpackung der Chininfabriken erfreuen, kommen hier natürlich nicht in Betracht.

Damit nun der Apotheker diese Prüfung ausführe, ist eine kurze u. bündige Methode erforderlich. Dem Vf. scheint folgendes Vorgehen das geeignetste zu sein.

Bei der Prüfung des Chinins ist es allgemeiner Usus geworden, zuerst einige Decigramme in conc. Schwefelsäure zu lösen, um die Gegenwart oder Abwesenheit des Salicins oder anderer Bitterstoffe zu constatiren. Um mit dieser Lösung auch auf die Gegenwart von Strychnin und Morphin zu reagiren, ist es erforderlich, kleine Theilmengen aus verschiedenen Stellen der Chininsalzmenge in Summa bis zu 0,3 Grm. herauszunehmen und in einem Reagircylinder in ca. 6 C.-C. reiner conc. Schwefelsäure unter sanftem Schütteln zu lösen. Von der farblosen oder kaum gelblichen Lösung giesst man nun einige C.-C. auf kleine Krystallbruchstücke des Kaliumdichromates. Reine Chininlösung umgiebt die Krystalle in ihrer Farblosigkeit wohl eine Minute hindurch u. dann erst bemerkt man die eintretende lösende Einwirkung. Bei Gegenwart von Strychnin werden auch sofort von den Krystallen ausgehende blaue, dann in Violet und Roth, endlich in Grün übergehende Striemen in der sanft bewegten Chininlösung auftreten.

Zu dem übrigen Theile der Schwefelsäure-Chininlösung giebt man 4—5 Tropfen Silbernitratlösung und agitirt sanft. Bei Gegenwart von Morphin tritt sofort eine röthlichbraune bei sehr gelindem Anwärmen tief dunkelrothbraun werdende Färbung ein (unter Reduction des Silberoxydes). Es können zwar andere Substanzen, welche nicht Morphin sind, eine ähnliche Reaction hervorbringen; eine solche verweist aber überhaupt auf die Verwerflichkeit des betreffenden Chinins und bleibt es dem Interessenten überlassen, den verunreinigenden Körper zu bestimmen. Bei dem Chininhydrochlorat entsteht ferner gleichzeitig eine weisse Silberchloridabscheidung, dennoch bleibt die rothbraune oder violetbraune Färbung nicht aus, wenn Morphinsalz gegenwärtig ist.

Die Prüfung eines Chininsalzes auf Strychnin- und Morphingehalt lässt sich also mit derjenigen auf Salicin verbinden und besteht in der Reaction der Schwefelsäure-Chininsalzlösung auf Kaliumdichromat und Silbernitrat. (Pharm. Centralh. 16. 444.)

Untersuchungen über die Eisenentwickler; von ROTTIER u. WALDACK. Von der Genter Section der belgischen Association der Photographie sind einige Untersuchungen angestellt worden, um aufzufinden, welche Stoffe es nützlich ist, in der Zusammensetzung der Eisenentwickler zu verwenden, und unter welchen Verhältnissen sie die günstigsten Wirkungen äussern. Alle diese Versuche sind mit Rücksicht auf das feuchte Collodionverfahren vorgenommen worden. Es wurden jedesmal zwei unter gleichen Bedingungen hergestellte Negative mit verschiedenen Entwicklern behandelt, wobei der eine Entwickler als Vergleichsobject diente. Um zwei möglichst gleichmässige latente Bilder zu erhalten, bediente man sich eines Stereoskop-Apparates mit einer Platte von 19×11 Centimeter; die Aufnahmeobjecte waren dieselben. Nach der Belichtung wurde mitten auf die Schicht ein Glasstreifen gelegt, und alsdann erst die eine, dann die andere Hälfte der Platte entwickelt. Ueberall, wo es nützlich erschien, eine besondere Präcision zu erzielen, wurde

das folgende Verfahren eingeschlagen. Vor der Präparation wurde das Spiegelglas durch einen Diamantriss in der Mitte zum Zertheilen vorbereitet. Die Platte wurde alsdann wie gewöhnlich präparirt, u. nach der Belichtung gebrochen, so dass jede Hälfte für sich entwickelt werden konnte. Um eine gewisse Ordnung einzuhalten, wurde nach einander untersucht, welchen Einfluss auf das Bild ausüben: 1. Die Concentration der Eisenlösung; 2. Die dem Entwickler zugesetzten Säuren; 3. Die Art des Eisensalzes.

1. *Einfluss der Concentration der Eisenlösung.* Es wurde, wie dies ja auch schon früher geschehen, der grosse Einfluss festgestellt, den die Menge des im Entwickler enthaltenen Eisenvitriols auf das Negativ ausübt. Während eine schwache Eisenlösung ein dünnes, durchsichtiges, violettes Bild giebt, lieferten die concentrirten Lösungen kräftige, dichte Bilder. Eine schwache Lösung entwickelt langsam; mit einer starken Lösung kommt das Bild sofort. Eine schwache Lösung durchdringt die Collodionschicht und erzeugt in deren ganzen Dicke einen Silberniederschlag; während die starke Lösung nur auf der Oberfläche der Schicht ein Bild erzeugt. Die Negative werden um so kräftiger, je stärker die Eisenlösung ist; diese Unterschiede sind besonders hervortretend, wenn man mit verschiedenen Dosirungen schwacher Lösungen arbeitet; bei starker Concentration der Eisenlösung erhält man sogar umgekehrte Wirkungen; in diesem Falle werden die Bilder mit starken Lösungen sogar schwächer, als mit verdünnten Lösungen. Die mit Entwicklern von verschiedenen Concentrationen erhaltenen Negative sind nicht allein verschieden in der Dichtigkeit, sondern auch in der physikalischen Beschaffenheit des Silberniederschlages. Wenn der Eisengehalt des Entwicklers gewisse Grenzen nicht überschreitet, sind die Metalltheilchen, deren Ganzes das Negativ constituirt, im Allgemeinen um so grösser, je concentrirter der Entwickler war, und es scheint sogar ein bestimmtes Verhältniss zwischen der Grösse dieser Partikeln und der Concentration des Entwicklers zu bestehen. Im Original finden sich 2 mikroskopische Abbildungen in 800-maliger Vergrösserung, welche zeigen, wie sich die Körner unter Anwendung eines verschiedenen Eisengehaltes darstellen. Die Grösse der Partikelchen ist übrigens verschieden an verschiedenen Punkten des Negativs; wo die Luftwirkung am stärksten war, besteht der Niederschlag meistens aus kleineren und fester zusammengedrängten Partikeln als in den Halbtönen, wo sie natürlich seltener sind, und meistens wie kleine Vielecke aussehen, die an gewisse krystallinische Formen des Silbers erinnern. Die mit sehr schwachen Lösungen entwickelten Bilder sind sehr durchsichtig, und von mehr oder weniger intensiver violetter Farbe; wahrscheinlich eine Folge der äussersten Kleinheit der Metallpartikeln. Unabhängig von dem Concentrationsgrad der Lösung ist die Art und Weise, wie man entwickelt, von gewissem Einflusse auf die Beschaffenheit des Niederschlages; man kann verschiedenartige Wirkungen erzielen, je nachdem man den Entwickler ruhig auf der Platte stehen, oder ihn hin- und herfliessen läst.

2. *Einfluss der Säuren.* In den bisher beschriebenen Versuchen wurden einfache Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser, ohne Säurezusatz verwendet. Durch Zusatz von Säuren wird, wie man weiss, das Kommen des Bildes verzögert. Alle versuchten Säuren wirken so; dennoch geben sie keineswegs gleichmässige Bilder. Die organischen Säuren liefern im Allgemeinen schwarze Niederschläge; doch macht hiervon eine Ausnahme die Essigsäure, welche sehr reine Bilder liefert und dadurch die allgemeine Gunst rechtfertigt, worin sie bei den Photographen steht. Der Eisessig, die Essigsäure des Handels und der Holzessig geben ziemlich gleiche Wirkungen; die mit dem letzteren erhaltenen Negativs waren verschleiert, doch mag dies daher kommen, dass die Säure unrein und stark gefärbt war. Die schweflige Säure liefert ein werthloses Bild. Dagegen wirkte die Schwefelsäure vorzüglich und ganz ebenso schön wie die Essigsäure. Je mehr Säure der Entwickler enthält, um so langsamer kommt das Bild, um so schwächer ist es, und um so längere Belichtungszeit ist erforderlich.

3. *Einfluss der verschiedenen Eisensalze.* Mit anderen Eisensalzen als dem schwefelsauren Eisenoxydul erhält man sehr verschiedene Wirkungen. Was die Schönheit und Kraft der erhaltenen Bilder angeht, so können die Eisensalze in folgende Reihenfolge gestellt werden: 1. *Das salpetersaure Eisenoxydul;* dies entwickelt schwache, kraftlose Bilder; bei gleichem Eisengehalt des Entwicklers muss man länger belichten. 2. *Das schwefelsaure Eisenoxydul.* In der Wirkung des aus einem Metalle, und des aus Erzen durch Einwirkung der Schwefelsäure erhaltenen Präparates ist kein Unterschied zu bemerken. 3. Mischung gleicher Aequivalente von *schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd*, diese wirkt fast ebenso wie schwefelsaures Eisenoxydul allein. 4. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon.* Dieses Salz wirkt entschieden besser, als schwefelsaures Eisenoxydul; bei seiner Anwendung kann man kürzer belichten. 5. *Essigsaures Eisenoxydul* ist dem vorigen noch vorzuziehen, unter gleichen Bedingungen entwickeln sich die Bilder besser aus; man kann also noch kürzer belichten.

4. *Beobachtungen über die Anwendung des essigsauren Eisenoxyduls.* Wenn man dem gewöhnlichen Eisenentwickler eine geringe Menge essigsaures Eisenoxydul zusetst, vermehrt sich dessen Empfindlichkeit bedeutend. Man erhält alsdann sehr intensive Negative von harmonischem Ton, die leider meistens leicht verschleiert sind. Dieses Factum ist schon früher durch ein Mitglied der Section constatirt worden, dasselbe legte in den gewöhnlichen Entwickler (5 p. c. Eisenvitriol, 5 p. c. Essigsäure) einige eiserne Nägel, u. fand nach einigen Stunden eine bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit, wahrscheinlich durch die Bildung von essigsaurem Eisenoxydul. Jedenfalls ist es nöthig, die Menge dieses Salzes im Entwickler innerhalb gewisser Grenzen zu

halten; ist zu wenig vorhanden, so wird der Zweck nicht erreicht; bei zu viel erhält man verschleierte Bilder. Zudem muss hinzugefügt werden, giebt die grosse Empfindlichkeit des in hinreichender Menge vorhandenen essigsauren Eisenoxyduls häufig Anlass zu unangenehmen Störungen. Es kann daher das essigs. Eisenoxydul, trotz seiner werthvollen Eigenschaften, nicht absolut empfohlen werden; gerade wegen seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit, der es ohne Zweifel die Eigenschaft verdankt, zuweilen sehr intensive Negative zu liefern, ist seine Wirkung häufig zu rasch, um die Entstehung kräftiger Bilder zuzulassen. Welches nun auch die Vorzüge des essigsauren Eisens sein mögen, es bietet dem Photographen nicht dieselbe Sicherheit wie das schwefelsaure Eisenoxydul und das schwefelsaure Eisen-Ammon.

5. *Schlussfolgerungen.* Diese Versuche haben zu den folgenden Resultaten geführt: 1. Die Entwickler wirken sehr verschieden, je nachdem sie wenig oder viel Eisenvitriol enthalten; wird eine gewisse Concentrirungsgrenze nicht überschritten, so geben starke Entwickler kräftigere Bilder als schwache und die Belichtung kann kürzer sein; diese liefern einen feineren Silberniederschlag als starke Entwickler. 2. Die freie Säure im Entwickler modificirt die Färbe des Bildes; die meisten versuchten organischen Säuren haben dem Negativ eine mehr oder weniger dunkle Färbung gegeben. 3. Nicht alle Eisenoxydulsalze wirken in gleicher Weise wie das schwefelsaure Eisenoxydul; das essigsaure Eisen gestattet in gewissen Fällen Abkürzung der Belichtungszeit. (Phot. Arch. 16. 41. 223.)

Technische Notizen.

Ueber die Verwendung des Wasserglases in der Textilindustrie, von H. Grothe. Es ist wohl interessant u. wichtig, die Reihe der heute in der Praxis Verwendung findenden Wasserglaspräparate übersichtlich folgen zu lassen und Vf. bedient sich dabei der Angaben der Prospecte und Gebrauchsanweisungen etc., welche van Baerle ausgegeben hat.

1. *Wasserglas in der Textil-Industrie und Papier-Fabrication.* — s. *Für die Hauswäsche.* Die Wirkung der Composition ist die rasche und energische Auflösung des Schweisses und des Fettes, mittels deren die Schmutztheilchen auf der Wäsche festhaften; sie dient eigentlich nicht zum Waschen, sondern zur Bauche, zur Lösung des Schmutzes von den Stoffen; denn eben wegen der energisch lösenden Kraft des Natrons nimmt dasselbe auch, wenn man in der heissen Lösung der Composition die Stoffe mit den Händen reibt, aus der Haut Schweiss, Fett- u. Gerbstoff weg, wirkt also schädlich auf die Haut, da dieselbe zu ihrer Geschmeidigkeit jener Stoffe bedarf. Man darf deshalb die Stoffe in der heissen Lösung nicht mit den Händen reiben. Es wäre aber ein ganz falscher Schluss, wenn man nun vermuthen wollte, dass die Composition auch den Stoffen schade, denn diese können Fett und Schweiss, deren Entziehung der Hand schadet, ganz wohl entbehren; aber weder ihre Faser, noch auch ihre Farbe wird angegriffen. Der Schmutz wird los gelöst und dann leicht entfernt.

Der Gebrauch der Composition zum Waschen ist folgender:

Die Wäsche wird, ohne vorher eingeweicht zu werden, Abends in lauwarmer Auflösung von Composition (zu einer Waschbütte von ca. 6—10 gewöhnlichen Eimern Inhalt genügt 1 Pfd. Composition) gelegt, und damit sie möglichst lauwarm bleibt, mit einem Deckel oder Tuche bedeckt. Andern Morgens wird die ganze Wäsche mit einem Stocke etwas umgerührt, worauf man die schmutzige Brühe ablaufen lässt. Hierauf giesst man ganz heisse Auflösung von 1—2 Pfd. Composition auf die Wäsche (wenn Leinwand, Baumwollenstoff, ob bunt oder weiss), rührt dieselbe nochmals einige Minuten mit einem Stocke um und bringt dann Stück für Stück in eine nebenstehende Bütte mit lauwarmem Wasser, spült dieselbe erst etwas ab und, wo sich noch etwas trockner Schmutz zeigen sollte (Fett oder Schweiss ist nicht mehr vorhanden) wäscht man dieselbe mit wenig gewöhnlicher Fettseife aus; oder noch einfacher, da dieser Schmutz immer nur obenaufliegt, reibt man ihn mit einer Bürste oder einem Schwamme ab, worin eine Kleinigkeit Fettseife gebracht worden ist. Leinen und Baumwollstoffstoffe, ob bunt oder weiss, können auch, wenn sie keine eiweisshaltigen Stoffe (Blut, Eiter, auch Nasenschleim) enthalten, sofort ohne vorher eingeweicht zu werden, in sehr heisse Auflösung von Composition gelegt werden; man rührt sie darin einige Minuten mit einem Stocke um und behandelt sie, wie vorher bemerkt, mit lauwarmem Wasser und gewöhnlicher Fettseife. Ist diese Wäsche rein, so erscheint sie wie gebleicht, wenn sie noch ein Mal im Waschkessel mit etwas Composition abgekocht wird. Diese Lösung kann bei der nächsten Einweichung Abends wieder benutzt werden. Wollene und seidene Artikel werden auf gleiche Weise, jedoch nicht mit sehr heisser oder siedender, sondern Wolle nur mit warmer und Seide nur mit lauerer Auflösung von Composition behandelt. Wollene Artikel schrumpfen nicht ein. Bunte wollene und seidene Stoffe werden mit lauwarmem Wasser, weisse wollene oder seidene Zeuge jedoch erst gut ausgedrückt und mit kaltem Wasser ausgespült, weil sie dann viel weisser erscheinen. Wäsche mit Wasserglas behandelt, ist immer geruchlos, wird viel weisser und niemals gelb.

b. *Zur Bleiche.* Das Wasserglas hat die grösste Zukunft in der Bleiche; nach den Versuchen, die Vf. selbst in grösseren Wasch- und Bleichanstalten angestellt hat, kann er mit aller Bestimmt-

heit behaupten, dass das Wasserglas die Soda in der Bleiche verdrängen wird. Sogar Stoffe, die man bisher unbeschadet der Faser nicht bleichen konnte, wie z. B. Jute (Calcuttahanf), werden in sehr kurzer Zeit bei folgendem Verfahren blendend weiss. Man legt Jutestoffe (Garn) 15—20 Minuten lang in 70—80° R. heisse Wasserglaslösung (auf 100 Pfd. Wasser ca. 6—8 Pfnd. Wasserglas) und dreht sie einige Mal mit einem Stock um; dann spült man sie in heissem, nicht siedendem Wasser u. darnach in kaltem Wasser ab, bringt sie wie gewöhnlich bei der Bleiche in ein schwaches Chlorbad, hierauf in ein Säurebad, und man wird bald die Ueberzeugung gewinnen, dass Jute nicht allein als feinst weisser Papierstoff, sondern auch noch zu feinst weissen Gespinnsten benutzt werden kann. Hanf und Baumwollgarn wird, statt 6—8 Stunden lang in starker Sodalösung kochen zu müssen, nur 10—15 Minuten lang in einem sehr heissen Wasserglasbade auf- und abbewegt. Man nimmt auf 100 K. Leinengarn ca. 12—15 K. Wasserglas, welches immer 30 p. c weniger kostet, wie die sonst übliche 10 K. 90° calc. Soda. Nach dem Wasserglasbade muss das Garn noch ein Mal in heissem reinen Wasser geschwenkt u. dann kalt ausgespült werden, wonach es in ein Chlor- und Säurebad wie gewöhnlich gebracht wird.

Es lässt sich sonach die Garnbleiche am besten in 6 dicht neben einander stehenden Behältern ausführen, über welchen sich in einer Höhe von 3—4 Mtr. ein auf einer Schiene die ganze Länge der Behälter entlang laufendes Rad befinden müsste, so dass man einen Rahmen, in welchen eine Menge von Garnstübern gelegt werden kann, vom ersten Behälter bis zum sechsten leicht fortführen und die Garne in jedem Behälter leicht bewegen kann. Es wird dann nur zu dem ein Mal benutzten Behälter immer bei jedem Rahmen mit mehreren hundert Strängen, welche mit Wasserglas gereinigt werden, ein gewisses Quantum Wasserglas, ca. per 100 K. Garn 6—8 K. Wasserglas, noch zugegossen. Alle Bäder, mit Ausnahme des kalten vor dem Chlorbade, welches mit einem ständigen Wasserstrahle laufen muss, können mindestens drei Mal benutzt werden. Leinen und Baumwollgewebe lassen sich nicht so bleichen wie Garn, da die Schlichte, aus Kartoffelmehl, Leim, Gummi etc. bestehend, entweder durch die Weberei oder durch Kochung in Kalkmilch vorher entfernt werden muss; ist dieses geschehen, so wird man die Bleiche unbedingt rascher und billiger mit Wasserglas besorgen können als mit Soda.

c. *Zur Leinen- und Baumwollappretur* mit Vortheil statt der Chinaclays. Derselbe hat nämlich den grossen Vorzug, dass er viel weisser ist und sich in den feinsten Fasern der Gewebe chemisch bildet. Um den Niederschlag zu erzeugen, lässt man ein Stück Leinwand oder Baumwollstoff zuerst durch eine heisse Auflösung des Alauns passiren und dann durch ein heisses Wasserglasbad, dem man eine Kleinigkeit Glycerin zusetzt; hiernach lässt man den Stoff durch ein schwaches Stärkebad gehen und endlich durch warme Cylinder passiren; nach diesen Operationen muss der Stoff gleichmässig gefüllt und auf's Schönste weiss appretirt zum Vorschein kommen. In der bekannten renommirten Barmenser Zanella- und Italian-Cloth-Appreturmethode spielt das Wasserglas eine hervorragende Rolle, ebenso bei der Glanzkattun- und der Shirtingappretur.

d. *Zur Imprägnation* wird Wasserglas in Lösung sowohl den von Packleinen, Jutematten etc. gezogenen Theilwänden aufgestrichen, um sie unverbrennlich und unentflammbar zu machen, als auch den Planstoffen für Waggondecken, Zeltdächern etc. mit den antiseptisch wirkenden Stoffen zugesetzt, um die Beständigkeit gegen Regen und Feuchtigkeit zu erhöhen. (Must.-Ztg. **24.** 378.)

Fussbodenbelegplatten. Seit einigen Jahren haben in Berlin Fussbodenplatten Eingang gefunden, welche, wenn sie auch nicht die ausserordentliche Härte der berühmten Mettlacher Fliessen zeigen, doch ziemlich haltbar erscheinen u. sich vornehmlich durch die angenehmen Farben auszeichnen, welche ihnen eigen sind. Es sind dies Fabrikate, welche aus einigen rheinischen und lothringischen Etablissements stammen und bei äusserster Sauberkeit der Ausführung theils eine strohgelbe, theils tiefschwarze Farbe zeigen. Namentlich die letzteren sind von grosser Schönheit, und hielt es deswegen Dr. Sprer (Notizbl. d. D. Vers. für Fabric. v. Ziegeln etc.) für zweckmässig, festzustellen, ob dieselben durch Zusätze metallischer Körper gefärbt worden seien, oder ob bei deren Herstellung das Verfahren des Dämpfens angewendet worden sei. Es wurde deshalb die Masse von zwei Fliessen — einer gelben und einer tiefschwarzen, beide mit demselben Fabrikstempel — einer chemischen Analyse unterworfen, welche folgendes Resultat ergab:

	gelbe Fliesse	schwarze Fliesse
Kieselsäure	51,84 p. c.	52,89 p. c.
Thonerde	19,71	19,75
Eisenoxyd	2,34	—
Eisenoxydul	—	1,97
Manganoxydul	Spuren	Spuren
Kalkerde	23,35	22,88
Bittererde	0,60	0,45
Kohlenstoff	—	0,38
Alkalien und Verlust	2,16	1,68
	100,00 p. c.	100,00 p. c.

Es ergiebt sich hieraus zur Evidenz, dass zur Hervorbringung der schwarzen Farbe keine für-

benden Substanzen der Masse einverleibt sind, da die Zusammensetzung in beiden Fällen fast genau dieselbe ist, sondern dass vielmehr ein Dämpfen zur Entwickelung derselben angewendet worden ist. Nach dem sehr geringen Eisengehalte der Masse, dem Gehalte an Kohle in der schwarzen Fliesse und der grossen Gleichmässigkeit der schwarzen Färbung lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Schwärzung in Kapseln und in einer Umhüllung mit pulverigem Brennmateriale vorgenommen ist. In der Masse beider Fliessen findet sich ein aussergewöhnlich hoher Gehalt von Kalkerde, so dass in Verbindung mit dem verhältnissmässig hohen Gehalte an Thonerde und dem geringen an Eisenoxyd (wenn man sich den Kalk und die in der Masse eingelagerten Sandkörner, die einen Theil der gefundenen Kieselsäure repräsentiren, fortdenkt) die Annahme berechtigt erscheint, als ob dieselbe aus einem Gemenge eines fetten feuerfesten Thones mit Sand u. einer bedeutenden Quantität Kalk als Flussmittel zusammengestellt worden ist. Der Zusatz von kohlens. Kalk in Form von Kreide oder einem ähnlichen Materiale hat nicht allein den Zweck, der Masse ein Sinterungsmittel zuzuführen, sondern auch ein Versiehen möglichst zu vermeiden und gerade Flächen aus dem Brande hervorgehen zu lassen. Es hat sich nämlich durch Versuche die bemerkenswerthe Thatsache herausgestellt, dass bei Mischungen von feuerfestem Thon mit Kreide, welche in derselben Kapsel, also bei gleicher Temperatur gebrannt worden sind, diejenigen Mischungen die geringste Schwindung zeigten, welche einen Gehalt von 25 p. c. oder dem nabeliegend an kohlensaurem Kalk hatten, während dieselbe bei grösserem wie geringerem Gehalte sich vermehrte. (D. Ind.-Ztg. 1875. 507.)

Die Campherbereitung in Japan; von A. v. Rorertz. Der einzige Baum, welcher den aus Japan und Formosa in den Handel gelangenden Campher (japanisch Shono) liefert, ist Laurus camphoratus (japanisch Tsunoki). Sein Vorkommen in Japan ist ein weitverbreitetes und er gehört den drei Hauptinseln Nipon, Kiushin und Sikok gleichmässig an. Am besten gedeiht er jedoch in den südlichen Theilen des Reiches, namentlich in der Provinz Tosa auf Sikok. Die Seeküste mit ihrer milden, feuchten Luft sagt ihm hier am meisten zu, und so ist denn in dieser Provinz auch die Hauptstätte der Camphererzeugung. Die Camphergewinnung wird das ganze Jahr hindurch betrieben, ergiebt aber im Winter die besten Resultate. Die Campherarbeiter ziehen, sobald ein Platz ausgemittelt ist, in dessen Umgebung sich einige Campherbäume finden, dahin u. errichten daselbst eine Wohnstätte, sowie die zur Darstellung des rohen Camphers dienenden Oefen. Ist der Platz ausgenützt, so wird die Hütte abgebrochen und weiter getragen. Das zur Gewinnung des Camphers beobachtete Verfahren ist ein sehr einfaches. Die Arbeiter suchen sich einen Campherbaum aus, zerhacken ihn mit einer hohlgeschliffenen, sehr kurzstieligen Haue in kleine, regelmässige Späne. Sobald der ungeheure Baum gefallen, werden der Stamm, die grossen Wurzeln und Aeste ebenso zerkleinert und die Späne in Tragkörben nach den Oefen gebracht. Dieselben sind meist an einem Abhange errichtet, in dessen Nähe sich etwas fliessendes Wasser befindet, und dienen zur nassen Destillation der Späne. Wasserdämpfe streichen durch diese hindurch, nehmen allen in ihnen enthaltenen Campher und das ätherische Oel mit sich und werden condensirt. Der gesammelte Campher wird nach dem Abgiessen des Oeles in Fässer gepackt. Das Campheröl dient wohl jetzt zu keinem anderen Zwecke wie als Beleuchtungsmaterial für sehr arme Leute, die es trotz seines starken Geruches und vielen Russes in offenen Lampen brennen. Vollständig gereinigter Campher wird nicht exportirt. (Pol. J. 218. 450.)

Calculation für die Bearbeitung des Steinkohlentheers auf Anthracen; nach F. Dupery. Da die fabrikmässige Darstellung des Anthracens nunmehr auch in Frankreich eine Bedeutung zu gewinnen scheint, so veröffentlicht Vf. eine hierauf bezügliche Calculation, welche zwar die Ausgaben nur insofern berührt, als sie durch den Einkauf des Steinkohlentheeres verursacht werden, die aber dennoch sehr ermuthigend für die Einführung dieser in Frankreich neuen Industrie abschliesst. Der Ankaufpreis von 900 Lit. od. 1000 Kgrm. (1 Ton) Steinkohlentheer wird gleich 56 Mark gesetzt. (Gegenwärtiger Marktpreis in Paris und Lyon 50 Mark.)

Die Destillation derselben liefert:

	Angesetzt Kgrm.		Werth Mark
14 Lit. ammoniakalisches Wasser	—		—
20—40 Kgrm. sehr leichte benzolhaltige Oele	20	=	8
70—80 Kgrm. leichte Oele	70	=	28
320—350 Kgrm. schwere Oele (Kreosot-Oele)	320	=	25
100—110 Kgrm. grünes Schmierfett mit 10 p. c Anthracen	100	=	48
450 Kgrm. hartes Pech	450	=	18
			127

Es erübrigt nur noch anzuführen, dass gegenwärtig Anthracen zu 8 Mark verkauft wird, und dass die Ausbeute des Steinkohlentheeres an Anthracen eher mehr als weniger denn 1 p. c. beträgt, dass aber für obige Angaben eine Destillation in grossem Maassstabe, von jedesmal 8—10000 Kgrm. Steinkohlentheer, vorausgesetzt ist. (Pol. J. 218. 463.)

Amerikanisches Brom. Alter in Freeport stellte schon 1846 bis 1856 Brom fabrikmässig her. Brom diente damals nur für die Daguerreotypie; als diese daher durch die Ambrotypie ersetzt wurde, hörte die Nachfrage nach Brom und damit die Fabrication desselben vollständig auf. 1866 wurden die Bromalkalien in die Medicin eingeführt, und die Darstellung in den Vereinigten Staaten wurde wieder aufgenommen. Hierzu dienten die Mutterlaugen der Salzwerke in Natrona u. Tarentum am Alleghany. Bei steigendem Bedarfe kamen 1868 die Salzwerke von Pensylvanien dazu, dann die von Ohio und von Kanahwa. Seitdem sind Fabriken in allen Salzgegenden entstanden, namentlich in Ohio und West-Virginia. Die Herstellung des Broms geschieht in bekannter Weise durch Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure. Die Fabrication stieg von 1867—1873 von 5000 auf 88000 Kgrm. Bis 1870 wurde das ganze Product in den Vereinigten Staaten verbraucht, dann wurde das erste Gefäss Brom nach Deutschland exportirt. Seitdem hat der Export fortgedauert, da die Production die Nachfrage übersteigt. Die Ueberproduction hat die Preise jedoch so gedrückt, dass neue Fabriken nicht mehr angelegt werden. (Amer. Journ. Pharm. 47. 69; Pol. Journ. 218. 462.)

Flüssiger Leim. Officinelle Phosphorsäure wird mit 2 Gewthln. Wasser verdünnt und mit kohlens. Ammoniak gesättigt. Die Flüssigkeit, die noch etwas sauer sein muss, wird mit noch 1 Thl. destillirtem Wasser verdünnt und zum Erwärmen in eine Porcellanschale auf ein Dampfbad gebracht. Man löst dann darin soviel Kölnischen oder Flandrischen Leim, dass eine dicke syrupartige Lösung entsteht. Zusätze von Glycerin und Zuckersaft sind zu vermeiden, da der Leim dadurch wieder gelatinirt. Er muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. (Ind.-Bl. 12. 472.)

Holzconservirung; nach Lostal. Man bedeckt das Holz in einem grossen Bassin mit ungelöschtem Kalk und begiesst denselben nach und nach mit Wasser, bis er gelöscht ist. Je nach der Grösse und Stärke der einzelnen Stücke lässt man das Holz so liegen, bis das Kalkwasser genügend eingedrungen ist; für Hölzer, welche beim Bergbau verwendet werden sollen, genügt eine Woche. Das so behandelte Holz wird angeblich sehr hart und widersteht lange der Fäulniss. (Pol. J. 218. 527.)

Verhalten des Chloral-Chloroforms gegen Licht und Luft, von C. Schacht. In einem von dem Vf. über diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag erwähnt er zuerst einer früheren Arbeit, in welcher er feststellte, dass sich reines Chloroform unter Einwirkung von Luft und Licht stets zersetzt, während im luftleeren Raume reines Chloroform weder durch directes Sonnenlicht noch durch zerstreutes Tageslicht eine Veränderung erleidet. Damals bezog sich diese Wahrnehmung blos auf gewöhnliches aus Alkohol und Chlorkalk dargestelltes Chloroform. Später erhielt Vf. von E. Schering in Berlin eine hinreichende Menge aus Chloral bereitetes Chloroform u. dehnte seine Untersuchung nun auch auf dieses Präparat aus, wobei sich herausstellte, dass das Chloral-Chloroform sich gegen Luft und Licht ebenso verhielt, wie das gewöhnliche aus Alkohol und Chlorkalk dargestellte. Biltz hat sehr genaue Vorschriften zur Prüfung des Chloroforms gegeben, die Einwirkung geringer Mengen von Alkohol in Bezug auf die Haltbarkeit des Chloroforms studirt, ferner die Einwirkung des Alkoholgehaltes in Chloroform auf das spec. Gewicht desselben erörtert und auch das spec. Gewicht des reinen Chloroforms bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, bei welcher Gelegenheit er sagt: „Man glaubte, die Zunahme an spec. Gew. bedeute den successiv grösseren Gehalt an zersetzungsfähigen fremden Verbindungen, sie bedeutet aber die allmälige Abnahme im Gehalte des schützenden Körpers, des Alkohols."

In den letzten Jahren ist nun das Chloralchloroform wiederholt von Schering als absolut reines Chloroform empfohlen worden, während derselbe vor dem aus Alkohol und Chlorkalk bereiteten warnt, weil es meist gechlorte Aether, die unter dem Namen Acetole zusammengefasst werden, enthält, welche dem bei der Herstellung im Grossen verwendeten und sehr billig zu beschaffenden Vor- und Nachlauf des Weingeistes entstammen. Da diese gechlorten sauerstoffhaltigen Körper durch fractionirte Destillation aus dem Chloroform nicht vollständig entfernt werden und dieselben die Eigenschaft haben, sich allmälig unter Bildung von Chlorkohlenoxydgas zu zersetzen, so ist der Gehalt an letzteren in dem gewöhnlichen Chloroform des Handels nach Schering ganz erklärlich. Nach seiner Ansicht können die gechlorten Acetole nur entfernt werden durch Erhitzen des Chloroforms mit H_2SO_4, was aber bei der Fabrication vermieden wird, da das Chloroform dadurch eine grosse Neigung bekommt, HCl abzuspalten. Bei dem Chloral-Chloroform liegt die Sache anders, hier werden die bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol sich bildenden gechlorten Acetole durch Destillation des Rohproductes über Schwefelsäure vollständig zerstört und wird dieses gereinigte Chloral durch Destillation mit Natronlauge oder Kalkmilch absolut reines Chloroform liefern, welches vollständig verdunstet, ohne ölige Tropfen von penetrantem Geruche zu hinterlassen. Wollte man annehmen, dass in einem ganz reinen Chloroform durch Luft und Lichteinwirkung sich Phosgengas bilden könnte, so müsste man das Auftreten dieses Gases öfter als bisher im Chloroform bemerken. Sch. ignorirt die Biltz'schen und Schacht'schen Arbeiten, um für sein Chloroform eine oratio pro domo halten zu können. Schon damals ersuchte Vf. die Collegen, das beste Chloroform des Handels zu kaufen und dasselbe, sobald es zu Inhalationen verbraucht werden sollte, aus dem Wasserbade nochmals zu destilliren und sich nicht mit dem drei Mal so theuren Chloral-Chloroform einzu-

lassen, weil man, wie Sch. selbst sagt, bis dato kein Resultat kannte, welches eine sichere Unterscheidung zwischen gewöhnlichem und Chloral-Chloroform gestattete. Nachdem sich Vf. nun in diesem Sommer mit dem Verhalten des Chloral-Chloroforms gegen Licht bei Luftzutritt beschäftigt hat, macht er Mittheilungen über seine neuesten Untersuchungen. Von Saame u. Co. in Ludwigshafen erhielt derselbe vor längerer Zeit Chloral-Chloroform und auch Chloralhydrat in schönen Krystallen.

Dieses Saame'sche Chloroform hatte bei 17°C. ein spec. Gew. von 1,4924 u. verhielt sich gegen Silbernitrat nicht ganz indifferent. Dasselbe wurde ca. 7 Wochen lang mit Natrium behandelt und dann über Natrium aus dem Wasserbade destillirt. Das spec. Gew. war bei —2,5°C. gleich 1,5350, der Siedep. bei 757 Mmtr. Barometerstand 62°C. Gegen Jodkaliumlösung und Silbernitrat verhielt sich dasselbe indifferent, nicht ganz gegen Kaliumdichromatlösung. Der Alkohol, welcher diesem Präparate zugesetzt war, ist also sehr schwer zu entfernen.

Das aus dem Saame'schen Chloralhydrat dargestellte Chloroform stand seit dem 16. Juni v. J. mit Chlorcalcium in einem mit Glasstöpsel versehenen und mit weissem Papiere umwickelten weissen Glase auf dem Arbeitstische des Vf's. Schon nach 11 Tagen roch dasselbe stark nach Phosgengas und gab mit Silbersalpeter eine starke Reaction. Vom Chlorcalcium abfiltrirt und mit Natrium behandelt wurde es nach mehrwöchentlichem Stehen über Natrium abdestillirt, dasselbe hatte bei 0° C. ein spec. Gew. von 1,5320, bei 2°C. ein spec. Gew. von 1,5270. Der Siedep. war bei 757 Mmtr. Barometerstand 62,5°C. Gegen Jodkalium-, Silbernitrat- und Kaliumdichromatlösung verhielt es sich vollständig indifferent.

Dieses absolut reine Chloroform hätte sich also nach Schering's Ansicht, da es keine gechlorten Acetole enthielt, nicht unter Bildung von Phosgengas zersetzen können. Der Versuch fiel jedoch negativ aus. Kurze Zeit vor der Abreise nach Bern noch auf seine Reinheit geprüft, wurde dort eine theilweis gefüllte Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, wo es sich nach sehr kurzer Zeit zersetzt hatte und der Geruch nach Phosgengas unverkennbar wahrgenommen wurde. Es geht hieraus hervor, dass gerade das reine Chloral-Chloroform ein gegen das Licht höchst empfindlicher Arzneikörper ist, der kurze Zeit nach seiner Bereitung bereits den Keim des Verderbens schon in sich trägt, selbst wenn ein Alkoholzusatz schon gemacht wurde. (Schweiz. Wochenschr. für Pharm. **13**. 523; Arch. Pharm. [3] **7**. 543.)

Ueber Gummidichtungen bei Gasleitungen, von Viehoff. Vf. theilte auf der Versammlung der pfälzischen Gasfachmänner sehr günstige Erfahrungen über die Anwendung von Gummidichtungen bei Gasleitungen mit. Beim Aufnehmen einer alten Leitung, welche 8 Jahre in einem ziemlich feuchten Boden gelegen hatte, zeigten sich die Gummiringe noch vollständig elastisch, ohne Spur von Zerstörung oder Aufweichung. Die Rohre waren mittels dieser Ringe so fest mit einander verbunden, dass 4 Mann nach langem Hin- und Herzerren Mühe hatten, dieselben aus einander zu reissen; die Gummimasse hatte sich so fest mit dem Eisen verbunden, dass sie stellenweise eher zerriss als sich loslöste. An den Stellen, wo die Ringe mit dem Eisen in Berührung waren, zeigte sich eine schwarzbraune Kruste, welche zum grössten Theile aus Schwefeleisen bestand. Der Bildung dieses Schwefeleisens wird die innige Verbindung der Gummimasse mit dem Eisen zuzuschreiben sein. (Journ. f. Gasbel. 1875. 774; Pol. J. **218**. 529.)

Braunfärben des Glacéleders. Folgendes ist die Zusammensetzung der Farbbäder: 1. Für *Lichtbraun* auf 175 Lit. Wasser 3 Kgrm. Erlenrinde, 1 Kgrm Fisetholz, 250 Grm. Gelbholz, 80 Grm. Fernambuk, 40 Grm. Blauholz. — 2. Für *Mittelbraun* auf 165 Lit. Wasser: 2 Kgrm. Gelbholz, 1 Kgrm. Fisetholz, 500 Grm. Bablah, 250 Grm. Quercitron, 250 Grm. Fernambuk, 125 Grm. Blauholz. — 3. Für *Dunkelbraun* auf 195 Lit. Wasser: 2 Kgr. Fiset, 500 Grm. Gelbholz, 250 Grm. Quercitron, 1,25 Kgrm. Fernambuk, 875 Grm. Blauholz und Indigocarminlösung nach Bedarf. (Pol. Journ. **218**. 530.)

Behandlung von Malz, nach Garton. Nach einem engl. Patent werden Malztreber mit Schwefelsäure von 1,01—1,02 spec. Gew. einige Stunden lang bei etwa 100° digerirt. Die erhaltene saure Flüssigkeit wird mit Thierkohle geklärt und dann mit Kreide neutralisirt. Man lässt absetzen, decantirt und verwendet den Auszug als Würze. (Pol. Journ. **218**. 560.)

Geheimmittel: Reseda-Kräusel-Pomade, von Carl Polt in Wien. Dieselbe ist eine Mischung aus gelbem Wachs, Cocosöl und Olivenöl, von graugelber Farbe, von Butterconsistenz u. angenehmem, jedoch gemischten Geruche nach Reseda, Pomeranzenblüthen etc. (Ind.-Bl. **13**. 6.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches** 16. Februar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Notizen zur Geschichte des Princips der Erhaltung der Kraft, von G. Berthold. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Hartmann, *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (B.- und Hüttenm.-Ztg. 35. 3.)

G. Planté, *Nachbildung spiralförmiger Nebelflecke.* (Pogg. Ann. 156. 492.)

H. Lajoux, Ueber die *Löslichkeitsbestimmung der Salze.* Die so häufig vorkommenden Abweichungen in den Angaben verschiedener Forscher über die Löslichkeit der Salze sind auf folgende Ursachen zurückzuführen: 1. auf den Einfluss der Uebersättigung, 2. auf die Schwierigkeit, die Lösungstemperatur hinreichend lange constant zu erhalten, 3. auf die weitere Schwierigkeit, die Lösung nach ihrer Sättigung so von den ungelösten Theilen zu decantiren, dass von letzteren weder etwas mit hinüber genommen noch von dem bereits Gelösten ein gewisser Antheil wieder ausgeschieden wird. Um die erste Fehlerquelle zu vermeiden, darf man, wie Vf. entwickelt, bei Salzen, welche in der Wärme leichter löslich sind als in der Kälte, nicht in der meist gebräuchlichen Weise verfahren, eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung herzustellen und diese dann bis auf die gewünschte Temperatur sich abkühlen zu lassen, da man sonst nicht sicher ist, eine normal gesättigte Lösung zu erhalten. Man hat vielmehr in diesen Fällen allmälig und langsam unter steter Agitation bis auf den betreffenden Grad zu erhöhen. Bei Salzen dagegen, die in der Kälte leichter löslich sind als in der Wärme, muss man die Lösung bei höherer Temperatur beginnen und unter steter Agitation bis auf den betreffenden Grad abkühlen lassen. Dasselbe gilt von Salzen, die ein Maximum der Löslichkeit zwischen dem Erstarrungs- und Siedepunkte besitzen, falls die Löslichkeit bei einer über diesem Maximum gelegenen Temperatur bestimmt wird, wogegen, wenn letztere unter dem Maximum liegt, die Löslichkeit durch steigende Erwärmung zu bestimmen ist. Um die zweite und dritte Fehlerquelle zu vermeiden, hat Vf. einen Apparat construirt. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Glasgefässe, welches in einem weiteren cylindrischen Blechgefässe steht. Letzteres dient als Oelbad. Die Einrichtung ist so getroffen, dass man die Salzlösung durch eine Agitationsvorrichtung im inneren Gefässe leicht mischen, die Temperatur gut ablesen und durch einen Heber, welcher seiner ganzen Länge nach auf der Temperatur des Oelbades erhalten wird, die gesättigte Lösung schliesslich ablaufen lassen kann. (Journ. Pharm. Chim. [4] 22. 249.)

C. Delavaud, Eine neue *alkoholometrische Formel.* Betrachtet man die beiden Reihen der alkoholischen Centesimalgrade (Volumprocente) und der entsprechenden Dichten als arithmetische Reihen, von denen jene um die Differenz 1, diese um δ zunimmt; ist ferner g das gegebene Gewichtsverhältniss von Alkohol zu Wasser in Procenten ausgedrückt, d' die in Zehntausendsteln ausgedrückte Dichte, welche einem Centesimalgrade g entspricht; 7947 Zehntausendstel die Dichte des absoluten Alkohols, so hat man für den gesuchten Centesimalgrad a in Procenten ausgedrückt die Formel

$$a = g + \frac{d' - 7947}{\frac{7947}{g} + \delta + 1}$$

δ ist die in Zehntausendsteln ausgedrückte Differenz zwischen der Dichte d' eines Alkohols, dessen Centesimalgrad gleich g ist und derjenigen des darauf folgenden um einen Grad höheren Alkohols; die Zahl 1 ist ein Zehntausendstel, welches zu δ zu addiren ist und wodurch man ein der Wahrheit noch mehr genähertes Resultat erhält. Mit Hülfe dieser Formel kann man Aufgaben folgender Art lösen: 1. Gegeben ist ein Alkoholwassergemisch aus 24 Gewthln. Wasser und 1 Gewthln. Alkohol, welches ist der Centesimalgrad? 2. Welches Volum erhält man durch Mischen von 45 Vol. Wasser und 55 Vol. reinem Alkohol bei 15°? Man berechnet zunächst den Werth g mit Hülfe der gegebenen Zahlen und daraus dann a:

$$g = \frac{55 \times 0{,}7947}{55 \times 0{,}7947 + 45} = 49{,}2705;$$

$$a = 49{,}2705 + \frac{9361{,}8605 - 7947}{\frac{7947}{49{,}2705} + 20}\ 57{,}0787.$$

Hieraus erhält man endlich das Volum $x = \frac{100 \times 55}{57{,}0787}$. (Bull. [Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 520.)

W. Crookes, *Die mechanische Wirkung des Lichtes.* (Pol. Journ. **218**. 495.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber einige *Probleme der Molecularmechanik.* (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 433.)

Berthelot, Ueber die *Theilung einer Säure zwischen mehreren Basen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 442.)

H. Schiff, Zur *Statik chemischer Verbindungen*, vergl. C.-Bl. 1875. 770. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1542.)

Jul. Post, Zur Frage der *molecularen Umwandlungen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1547.)

F. Salomon, Ueber *intermediäre Anhydridbildung* bei chemischen Processen. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1506.)

J. H. Gladstone, Zusammenstellung der *Wirkungen des Kupferzinkelementes.* Folgende tabellarische Uebersicht giebt die Resultate der vom Vf. in Gemeinschaft mit Tribe ausgeführten Arbeiten in chronologischer Ordnung. Die mit Cursivschrift gedruckten Namen sind neu entdeckte Verbindungen, das Zeichen Cu bedeutet einfach nur Kupfer, nicht 1 Atom Kupfer.

1872	Zersetzung von Wasser u. Darstellung von Wasserstoff	$ZnCu + 2H_2O = Cu + Zn2HO + H_2$
1873	Directe Bildung von Zinkäthyljodid	$ZnCu + C_2H_5I = Cu + Zn\{^{C_2H_5}_{I}$
	Darstellung von Zinkäthyl und	$2Zn\{^{C_2H_5}_{I} = Zn\{^{C_2H_5}_{C_2H_5} + ZnI_2$
	Aethylwasserstoff und *Jodzinkäthylat*	$ZnCu + \{^{C_2H_5O}_{H} + \{^{C_2H_5}_{I} = Cu + Zn\{^{C_2H_5O}_{I} + \{^{C_2H_5}_{H}$
1873	Darstellung von Diamyl	$ZnCu + 2\{^{C_5H_{11}}_{I} = Cu + \{^{C_5H_{11}}_{C_5H_{11}} + ZnI_2$
	Zinkamyl und	$2ZnCu + 2\{^{C_5H_{11}}_{I} = Cu + Zn\{^{C_5H_{11}}_{C_5H_{11}} + ZnI_2$
	Amylwasserstoff	$ZnCu + \{^{C_5H_5O}_{H} + \{^{C_5H_{11}}_{I} = Cu + Zn\{^{C_5H_5O}_{I} + \{^{C_5H_{11}}_{H}$
	Darst. von Methylwasserstoff	$ZnCu + C_2H_5O + CH_3I = Cu + Zn\{^{C_2H_5O}_{I} + CH_4$
1873	Darst. von *Zinkisopropyl*	$2ZnCu + 2\{^{C_3H_7}_{I} = Cu + Zn\{^{C_3H_7}_{C_3H_7} + ZnI_2$
	Jodzinkpropyl	$ZnCu + \{^{C_3H_7}_{I} = Cu + Zn\{^{C_3H_7}_{I}$
	Zinkpropyl und	$2Zn\{^{C_3H_7}_{I} = ZnI_2 + Zn\{^{C_3H_7}_{C_3H_5}$
	Propylwasserstoff	$ZnCu + \{^{C_3H_7}_{I} + \{^{C_2H_5O}_{H} = Cu + Zn\{^{C_2H_5O}_{I} + \{^{C_3H_7}_{H}$

1874 Darst. von Diallyl $ZnCu + 2\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\I\end{matrix}\right. = Cu + \left\{\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right. + ZnI_2$

Darst. von reinem Propylen $ZnCu + \left\{\begin{matrix}C_3H_5\\I\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right. = Cu + Zn\left\{\begin{matrix}C_3H_5O\\I\end{matrix}\right. + C_3H_6$

1874 Darstellung von Aethylen und Homologen $\left.\begin{matrix}\\ZnCu\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_nH_{2n}\\Br_2\end{matrix}\right. = Cu + ZnBr_2 + C_nH_{2n}$

1874 Darst. von *Bromzinkäthyl* $ZnCu + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right. = Cu + Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right.$

Bromzinkäthylat $ZnCu + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\H\end{matrix}\right. = Cu + Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\Br\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$

1874 Darst. von *Chlorzinkäthylat* u. Aethylwasserstoff $\left.\begin{matrix}\\2ZnCu\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_2H_4Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\H\end{matrix}\right. = Cu + 2Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\Cl\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$

1875 Hydrogenisation v. Chloroform $3ZnCu + CHCl_3 + 3\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\H\end{matrix}\right. = Cu + 3Zn\left\{\begin{matrix}C^2H_5O\\Cl\end{matrix}\right. + CH_4$

Darstellung von Acetylen $3ZnCu + 2CHI_3 = Cu + 3ZnI_2 + C_2H_2$

(Chem. N. **32**. 195.)

Berthelot, Ueber die thermische Bildung des Bariumsuperoxydes u. des Wasserstoffsuperoxydes. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 209.)

Berthelot, Ueber die *Oxyde des Stickstoffes*. Ausführl. Bericht über die durch frühere Mittheilungen des Vf's. bekannt gewordenen thermischen Untersuchungen: 1. Wärmetönung bei der Verbindung des Stickstoffes mit Sauerstoff. 2. Verschiedene Reactionen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes. 3. Bemerkungen über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, deren Stabilität und reciproke Umsetzung. 4. Darstellung von wasserfreier Salpetersäure. 5. Ueber das salpetersaure Ammoniak. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 145.)

3. Anorganische Chemie.

E. Brücke, Ueber die *Quellen des Ammoniaks im destillirten Wasser*. Es ist bekannt, dass man das für den Gebrauch von Laboratorien und Apotheken destillirte Wasser oft ammoniakhaltig findet. Seit den Untersuchungen von Schönbein pflegt man den atmosphärischen Stickstoff als eine schwer vermeidliche Quelle solchen Ammoniaks anzusehen. Es handelt sich hier nicht darum von Neuem zu untersuchen, ob sich bei der Destillation aus dem atmosphärischen Stickstoffe überhaupt Ammoniak bilden könne, sondern lediglich darum, ob diejenigen Mengen von Ammoniak auf diesem Wege gebildet sind, welche man bisweilen im destillirten Wasser direct dadurch nachweisen kann, dass man ihm in einer Eprouvette einige Tropfen von Nessler'schem Reagens hinzusetzt. Das ist nicht der Fall. Vor dem Baue der Hochquellenleitung wurde das Wiener physiologische Institut von der Kaiser-Ferdinands-Wasserleitung mit Wasser versorgt. Das Destillat desselben zeigte Anfangs viel Ammoniak; nachdem Vf. aber angefangen hatte, dem zu destillirenden Wasser Weinsäure zuzusetzen, war das Destillat stets so weit ammoniakfrei, dass es bei der vorerwähnten Probe kein positives Resultat gab. Vf. hat nun in neuerer Zeit das gleichfalls unter Zusatz von Weinsäure aus dem viel reineren Hochquellenwasser gewonnene destillirte Wasser einer weiteren Prüfung unterworfen, indem er es, um die Farbe dickerer Schichten zu beurtheilen, mit Nessler'schem Reagens in weissen Flaschen, die auf ein weisses Blatt Papier gestellt wurden, mischte. Bei Zusatz von einer geringen Menge des Reagens war die Färbung fast unmerklich, so gering, dass man nur durch Vergleichung mit reinem destillirten Wasser, und dann nur eben noch, den Unterschied herausfand; und doch brachte ein Tropfen Salmiaklösung in einer solchen Flasche nicht nur eine starke Färbung, sondern bereits eine leichte Trübung hervor, zum Zeichen, dass das Reagens in hinreichender Menge zugegen war. Bei Zusatz grosser Mengen des Reagens zu dem destillirten Wasser war die Färbung allerdings eine entschiedene, aber die Farbe blieb noch immer sehr beträchtlich zurück hinter der des Reagens, das ja bekanntlich auch nach langem Stehen und Absetzen nie so farblos wird wie destillirtes Wasser. Die Färbung konnte also auch von dem Reagens als solchem, nicht von einer Reaction herrühren. Vf. behauptet nicht, dass das Wasser absolut ammoniakfrei war, zumal da es schien, dass auch bei Zusatz einer geringeren Menge von Reagens der Farbenunterschied auch in der verschlossenen Flasche nach längerer Zeit deutlicher wurde; aber die beträchtlicheren Mengen von Ammoniak, die, wie erwähnt, nicht selten im destillirten Wasser gefunden sind, kann Vf. nicht vom atmosphärischen Stickstoffe ableiten, er muss sie ableiten von im Wasser enthalten gewesenem Ammoniak oder von solchem, das während der Destillation durch Zersetzung organischer Körper darin gebildet wurde. Beide Fälle sind nicht ganz gleichwerthig für die Praxis. Das fertig vorhandene Ammoniak geht gleich Anfangs über. Man kann also bei Wässern, die nur solches enthalten, auch ohne Zusatz von Weinsäure ein nahezu reines Product gewinnen; wenn man nur den letzten Theil des Destillates benutzt. Vf. hat sich davon an zwei verschiedenen Brunnenwässern überzeugt. Anders verhält es sich mit dem Ammoniak, das sich während

der Destillation erst bildet. Wenn man dem Brunnenwasser Eiweiss vom Hühnerei zugesetzt hatte, ging erst Ammoniak mit wenig Schwefelammonium, dann viel Schwefelammonium und dann fort und fort Ammoniak ohne Schwefelammonium über. Dasselbe geschah, wenn man destillirtes Wasser destillirte, dem man ganz frisches, sich mit Nessler'schem Reagens nicht direct färbendes Hühnereiweiss zugesetzt hatte. Vf. sagt „sich nicht direct färbendes", weil jedes Eiweiss sich nach längerem Stehen mit Nessler'schem Reagens gelb färbt wegen der theilweisen Zersetzung, die es durch das Kali des Reagens erleidet. (Pol. Notizbl. **31**. 1.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Ueber die *Erhöhung der chemischen Activität des Aluminiums* durch Berührung mit einem mehr negativen Metalle. Als die Vff. Aluminium auf galvanischem Wege mit einer Schicht Kupfer oder Platin bedeckten, machten sie die Beobachtung, dass dasselbe unter diesen Umständen Wasser schon bei 100° zersetzte. 0,43 Grm. metallisches Kupfer wurden auf 6 Grm. Aluminiumblech (126 Cmtr. lang und 5 Cmtr. breit) durch Eintauchen desselben in eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol niedergeschlagen. Ferner wurde ein gleich grosses Blech mit 0,2214 Grm. Platin durch Eintauchen in eine Lösung von Platinchlorid überzogen. Hierauf brachte man beide in Wasser von 100° und sammelte das entwickelte Sauerstofigas. Es ergab sich

Temperatur	Zeit	Wasserstoff entwickelt durch	
		AlCu	AlPt
12° C.	22 Stunden	2,5 C.-C.	4 C.-C.
100°	in d. nächst. 6 Std.	375	484
—	—	92	114
—	—	55	78
—	—	33	45

Die Wirkung setzte sich noch in unverändertem Grade mehrere Tage hindurch fort. (Phil. Magaz. [4] **50**. 284.)

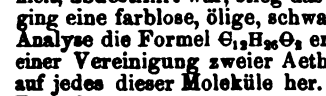
J. H. Gladstone und **A. Tribe**, *Zersetzung von Wasser durch Aluminium bei Gegenwart von Aluminiumjodid, -bromid oder -chlorid.* Aluminiumblech mit Wasser und mit Jod in Berührung gebracht entwickelt reichliche Mengen Wasserstoff, selbst nachdem alles freie Jod verschwunden ist. Sonach scheint es, als wenn die Wirkung durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiedervereinigungen des entstandenen Aluminiumjodides bewirkt wird. Zink mit Aluminiumjodid und Wasser erhitzt entwickelte gleichfalls Wasserstoff. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 822.)

S. Kern, Ueber die *Einwirkung von Magnesium auf einige Metallsalze.* Mengt man in eine conc. wässerige Lösung von *Cobaltchlorid* metallisches Magnesium, so tritt sogleich Wasserstoffentwickelung ein, welche längere Zeit andauert; nach ungefähr einer Woche war diese vollendet. Das Magnesium hatte sich mit einer grünen Masse bedeckt. Die Lösung wurde umgerührt, die Masse löste sich von dem Metalle u. konnte als Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen u. über Schwefelsäure getrocknet werden. Unter dem Mikroskope beobachtete man darin kleine Stücken von ungelöstem Magnesium, aber der grösste Theil des Niederschlages bestand aus einem grünen amorphen Pulver. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich, giebt mit Salpetersäure Cobaltnitrat, mit Schwefelsäure das entsprechende Sulphat und mit Ammoniak eine braune Masse. Die Untersuchung ergab, dass darin eine beträchtliche Menge Cobaltoxydul enthalten war, welches nach folgender Gleichung entstanden sein muss: $CoCl_2 + Mg + H_2O = CoO + MgCl_2 + H_2$. Durch Einwirkung von Magnesium auf gelöstes *Silbernitrat* erhält man einen Niederschlag von Silberoxyd Ag_2O. (Chem. N. **32**. 309.)

4. Organische Chemie.

W. Oechsner, Ueber einen *secundären Hexylalkohol.* Ueber diese schon früher (1875. 581) kurz erwähnte Untersuchung liegt jetzt eine ausführliche Mittheilung vor. Zweck der Arbeit war, den Erfolg einer Hydrogenation eines gemischten Acetons, des Aethylmethylketons oder Aethylbutyryls zu studiren. Diese Verbindung ist von Friedel unter den Producten der trockenen Destillation des butters. Calciums entdeckt worden. Um das Aethylbutyryl darzustellen, destillirte man 2 Kgrm. butters. Calcium in Mengen von je 150 Grm. Man erhielt 660 Grm. eines Productes, welches nach zahlreichen fractionirten Destillationen ein wenig Butyral u. etwas Methylbutyryl enthielt. Ferner wurden 80 Grm. einer klaren, stark lichtbrechenden, stark ätherisch riechenden, bei 124—124° siedenden Flüssigkeit und endlich eine beträchtliche Menge von Butyron erhalten. Das bei 122—124° siedende Product erwies sich bei der Analyse als Aethylbutyryl, dessen Siedepunkt mit dem von Popoff angegebenen stimmt; die Dichte ist gleich 0,833 bei 0° und 0,81305 bei 21,8° (bez. auf Wasser von 4°). Nachdem dierdurch die Reinheit des Productes constatirt war, wurde es nach dem von Friedel angegebenen Verfahren hydrogenirt. Man bringt in einen

Kolben zuerst destillirtes Wasser und dann das Aceton, welches eine aufschwimmende Schicht bildet; hierauf wirft man kleine Stücken Natrium hinein. Die Natriumkugel sinkt durch die obere Schicht bis zur Wasseroberfläche, steigt durch das Aceton wieder empor und bleibt so in einer auf- und abschwebenden Bewegung. Hierbei geht das Keton in eine orangegelbe Flüssigkeit über, deren Geruch an Aethylbutyryl erinnert, aber weit schwächer ist. Man bemerkt leicht, dass die Intensität des Geruches in dem Maasse, wie die Hydrogenation fortschreitet, abnimmt. Die Flüssigkeit wurde darauf getrocknet und in Fractionen destillirt. Das Thermometer blieb bei 134° (nicht corr.) stehen u. hierbei ging eine klare, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit über, die nach gehöriger Trocknung die Formel $C_6H_{14}O$ zeigte. Dies ist hiernach ein secundärer Hexylalkohol. Denn seine Bildung ist in allen Punkten analog der des Isopropylalkoholes, welchen Friedel durch Fixation zweier Atome Wasserstoff auf gewöhnliches Aceton erhalten hat. Wenn das Aethylbutyryl die Formel $C_2H_5-CO-C_3H_7$ hat, so kommt dem neuen Alkohole die Structurformel $\frac{C_2H_5}{C_3H_7}>CH.OH$ zu, ebenso wie der Isopropylalkohol $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.OH$ ist. Der *Isohexylalkohol* ist in gewöhnlichem Alkohol u. Aether löslich, in Wasser fast unlöslich (1 : 200). Seine Dichte ist 0,83433 bei 0° und 0,91825 bei 20° (bez. auf Wasser von 4°). Durch Jodwasserstoffsäure und wasserfreie Essigsäure wird der Alkohol mit grosser Leichtigkeit ätherificirt. Das Jodür bildet eine rothe Flüssigkeit; es siedet bei 164—166° (nicht corr.) und destillirt unzersetzt über. Das Acetat ist eine farblose, angenehm riechende, bei 149—151° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_6H_{13}.OC_2H_3O$. — Nachdem die erste Fraction, welche einen Isohexylalkohol enthielt, abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch über 140°, und zwischen 254 und 255° ging eine farblose, ölige, schwach campherartig riechende Flüssigkeit über, welche bei der Analyse die Formel $C_{12}H_{26}O_2$ ergab. Dies ist ein Pinakon und seine Entstehung rührt von einer Vereinigung zweier Aethylbutyrylmoleküle unter Fixation von 1 Atom Wasserstoff auf jedes dieser Moleküle her. Die Constitution dieses neuen Pinakons würde durch die Formel



Neues Pinakon

Gewöhnl. Pinakon

ausgedrückt werden. Da das gewöhnliche Pinakon krystallisationsfähig ist, so hat man auch versucht, die neue Verbindung zur Krystallisation zu bringen. Dieselbe wurde auf −18 bis 20° abgekühlt, ging aber dabei nur in eine klebrige Masse über, ohne zu krystallisiren. Hierauf brachte man einen Krystall von gewöhnlichem Pinakon hinein, welcher keine Krystallisation veranlasste, was der Fall hätte sein können, wenn beide Verbindungen isomorph gewesen wären. In der Absicht, ein Pinakolin und den entsprechenden Kohlenwasserstoff daraus darzustellen, behandelte man das neue Pinakon zuerst mit verdünnter und dann mit conc. Schwefelsäure. Die genannten Producte könnten nach den Gleichungen:

$$C_{12}H_{26}O_2-H_2O = C_{12}H_{24}O \text{ und } C_{12}H_{26}O_2-2H_2O = C_{12}H_{22}$$

entstehen. Das erhaltene flüssige Product besass einen durchdringenden Geruch. Man unterwarf es der fractionirten Destillation und gewann eine farblose campherartige Flüssigkeit, die bei 215—218° destillirte. Hierbei wurde beobachtet, dass das Thermometer bei 210° nur langsam stieg. Die Flüssigkeit gab bei der Analyse Zahlen, welche die Annahme gestatten, dass das Product ein Gemenge des genannten Kohlenwasserstoffes mit dem betreffenden Pinakolin war. Allein die Menge war zu gering, um eine Trennung beider Körper zu versuchen. Vf. wird die Versuche fortsetzen. — Vf. beabsichtigt, diese Versuche noch auf ein anderes gemischtes Keton, das Methylvalerylketon auszudehnen, um die isomeren Beziehungen zu studiren, welche zwischen den auf solche Weise erhaltenen secundären und primären Hexylalkoholen herrschen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 7.)

W. Michler, Vorläufige Mittheilung über *vierfach substituirte Harnstoffe*. Vf. erhielt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylamin in Ligroinlösung Tetraäthylharnstoff $CON_2(C_2H_5)_4$, welcher eine angenehm riechende Flüssigkeit bildet und bei 205° siedet. Er besitzt die Eigenschaften einer Base, löst sich in Säuren u. wird daraus durch Alkalien wieder abgeschieden. In seinen physikalischen Eigenschaften schliesst er sich den bisher bekannten äthylirten Harnstoffen an. Vf. beabsichtigt noch die Einwirkung des Chlorkohlenoxydes auf andere secundäre Aminbasen, zunächst Dimethylamin, Aethylanilin und Diphenylamin zu untersuchen. In Bezug auf letzteres bemerkt Vf. schon jetzt, dass dabei das Chlorid $CON(C_6H_5)_2Cl$ entsteht. Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Diphenylamin auf dies Chlorid hat er phenylirte Harnstoffe erhalten, über die er später genauer berichten wird. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1664.)

A. Ladenburg, *Polemisches u. Theoretisches* gegen Hübner. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1666.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber die *Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulphosäure* und eine *neue Benzoldisulphosäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1477; C.-Bl. 1875. 741.)

C. Böttinger, Ueber die *Tricarbonsäure*, welche beim Schmelzen von Sulphoparabenzoësäure mit $NaCOOH$ entsteht. (Ber. Chem. Ges. 8. 1587.)

O. Rembold, Ueber einige *Abkömmlinge der Ellagsäure*. (Ber. Chem. Ges. 8. 1494; C.-Bl. 1875. 741.)

C. Böttinger, Ueber die *Uvitonsäure*. (Ber. Chem. Ges. 8. 1585.)

F. von Dechend u. **H. Wichelhaus**, Ueber Einwirkung von *Anilin auf Nitrobenzol*. (Ber. Chem. Ges. 8. 1609.)

Reb. Williamson, Ueber einige *Metallderivate des Cumarins*. (Journ. Chem. Soc. [2] 13. 850.)

M. Nencki, Ueber die *Dampfdichte des Indols*. Dieselbe wurde in einem Bade von siedendem Naphtalin bei 218° bestimmt und ergab sich bezogen auf Luft bei drei Bestimmungen 4,40, 4,62 und 4,33. Die berechnete Dampfdichte für die Formel C_8H_7N beträgt 4,05. Auf Grund dieser Feststellung bespricht Vf. die Resultate seiner früheren Untersuchung über das Indol, welche damals unter Annahme der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ gegeben waren, von Neuem. (Ber. Chem. Ges. 8. 1517.)

R. Biedermann, Notiz über *Gaultherylen*. Bei Gelegenheit der Verarbeitung eines besonders dunkel gefärbten Gaultheriaöles erhielt Vf. eine verhältnissmässig nicht unbeträchtliche Menge Gaultherylen, wodurch er veranlasst war, dieses Terpen einer Prüfung zu unterziehen. Die Formel desselben ist nach Canours $C_{10}H_{16}$, was Vf. bestätigt. Ebenfalls übereinstimmend mit Canours beschreibt er es als ein farbloses, leicht bewegliches Oel von nicht unangenehmem Geruche, der durchaus verschieden von dem des Terpentinöles ist. Sdp. 160°. Durch Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde nur eine harzige Masse erhalten. Salzsäuregas wurde in reichlichem Maasse unter Erwärmung absorbirt. Die Flüssigkeit wurde öfters destillirt und der Sdp. stieg zuletzt bis 185°. Das farblose Destillat roch stark campherartig. (Ber. Chem. Ges. 8. 1677.)

J. de Montgolfier, Ueber die *Isomeren des Camphers und des Borneols*. Campher und Borneol zeigen beide in ihrem Verhalten zum polarisirten Lichte mannigfaltige Isomerien. Ob dies auf die Existenz zahlreicher Isomeren hinweist oder ob nicht vielleicht nur Gemenge von activen und inactiven, rechts- und linksdrehenden vorliegen, wollte Vf. durch die vorliegende Untersuchung zur Entscheidung bringen. Nach Berthelot entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher Borneol und Camphinsäure. Das Borneol, welches Vf. auf diese Weise erhielt, besass ein viel geringeres Rotationsvermögen als das natürliche. Dasselbe beträgt nur 9,6° für die Linie D. Welches auch immerhin die relative Menge des Camphols sein möge, die bei dieser Reaction entsteht, so wurde doch stets die gleiche oder nahezu gleiche Rotation beobachtet; überdies wird durch Behandlung des Productes mit Salpetersäure der Campher mit seinem unveränderten Rotationsvermögen regenerirt. Auch der Antheil Campher, der bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis unverändert geblieben war, hatte keine Aenderung im Rotationsvermögen erlitten. Dem genannten Reagens gegenüber verhält sich also der Campher wie ein nichtspaltbarer Körper und bewahrt seine optischen Eigenschaften vollständig. Berthelot erhielt auf demselben Wege ein Borneol mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]j = 44°$; Kachler gewann nach dem Verfahren von Baubigny ein solches mit $[\alpha]j = 42°$; Riban $[\alpha]_D = 2{,}6°$; Vf. beobachtete für das letztere 1,5° und unter der verlängerten Einwirkung einer hohen Temperatur im geschlossenen Gefässe $[\alpha]_D = 29{,}5°$. Hieraus sieht man, dass durch geringe Aenderungen das Rotationsvermögen bedeutend modificirt werden kann. Wie erwähnt, geht das Camphol durch Salpetersäure wieder in Campher mit dem normalen Rotationsvermögen über. Man könnte einwenden, dass dies nur eine annähernde Controle sei, da die Oxydation nicht mit der Transformation des Camphols zu Ende ist, sondern sich auch noch auf den dabei entstehenden Campher weitererstreckt. Der am wenigsten beständige Campher könnte zuerst angegriffen werden und verschwinden, was eine beträchtliche Aenderung in dem Rotationsvermögen des Endproductes verursachen würde. Allein dieser Einwand verliert an Bedeutung, wenn man auf die Quantitäten der entstandenen Producte Rücksicht nimmt. Nimmt man an, dass das Camphol $[\alpha]j = 44°$ der wahre active Körper ist, so müsste das Camphol $[\alpha]_D = 9{,}6°$, welches Vf. erhalten hat, ein Gemenge von $^1/_4$ activer und $^3/_4$ inactiver Substanz sein, und wenn der regenerirte Campher dasselbe Rotationsvermögen besitzen sollte wie der Laurineencampher, so dürfte seine Menge $^1/_4$ des ursprünglichen Productes nicht übersteigen, immer vorausgesetzt, dass der inactive Campher zuerst u. allein angegriffen wird. Bei allen Versuchen betrug die Menge des regenerirten Camphers mindestens die Hälfte der theoretischen Menge.

Als Vf. auf Rosmarincampher $[\alpha]_D = 10{,}5°$ eine ungenügende Menge alkoholischen Kalis einwirken liess, so erhielt er einmal ein linksdrehendes Camphol $= -2{,}66°$, ein anderes Mal ein solches $= -1{,}75°$. Mit Salpetersäure behandelt gab dieses Camphol einen rechtsdrehenden Campher $[\alpha]_D = +4{,}7°$, welche Zahl um 6° von der des ursprünglichen Productes abweicht. Vf. hat bereits des Einwandes gedacht, den man gegen die Einwirkung der Salpetersäure machen kann: Es kann ein weniger beständiger linksdrehender Campher bestehen, welcher zuerst angegriffen wird, und dann würde der rechtsdrehende

Campher nicht genau dem ursprünglichen entsprechen. Wie dem nun auch sein mag, so folgt doch aus der beobachteten Differenz von 6°, dass der ursprüngliche Campher kein einheitliches Product, sondern ein spaltbares Gemenge ist. Der in Anwendung genommene Rosmarincampher würde ein Gemenge von $^2/_3$ Rechts- und $^1/_3$ Linkscampher sein; das Product $[\alpha]_D = 4{,}7°$, welches man daraus wieder erhielt, entspricht nur $^5/_9$ Rechtscampher. Ein zweites Mal mit alkoholischem Kali behandelt würde es wahrscheinlich noch mehr linksdrehendes Borneol liefern, als das erste Mal. Bei dieser Behandlung wird der Linkscampher hauptsächlich angegriffen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 117.)

Bondonneau, *Umwandlung der Stärke in Zucker.* Seine früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (S. 6) ergänzt Verf. noch durch weitere Angaben über die Eigenschaften der drei isomeren Dextrine. (C. r. **81**. 1210.)

8. Technische Chemie.

F. Steinmann, Die *Gasfeuerung bei Heisung der Retortenöfen zur Herstellung von Leuchtgas*; System Müller und Eichelbrenner. (Pol. J. **218**. 406.)

H. Grüneberg, Ueber die *Gewinnung von Chlorkalium aus dem Stassfurter Abraumsalze* mittels mechanischer Aufbereitung. (Pol. J. **218**. 411.)

Thieblemont, Ueber die *Erzeugung von Stabeisen und Stahl aus phosphorhaltigem Roheisen.* (Pol. J. **218**. 433.)

Ad. Tamm, Ueber die *Zusammensetzung der Bessemerofengase.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **34**. 437.)

Rud. Wagner, Ueber *Resorcinschwarz.* Das Resorcin, das, seitdem es fabrikmässig durch Schmelzen der Benzoldisulphonsäure mit Kaliumhydroxyd dargestellt wird, die Aufmerksamkeit der technischen Chemiker auf sich gelenkt, zeigt, mit gewissen Reagentien zusammengebracht, eigenthümliche Farbenerscheinungen, die den Beweis liefern, dass das Resorcin nicht nur als Ausgangsproduct für die Darstellung des Fluoresceïns u. des Eosins von Interesse ist. Versetzt man eine wässerige Lösung von Resorcin mit Kupfersulphat und setzt dann so viel Ammoniak hinzu, dass der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, so erhält man eine tiefschwarze Flüssigkeit, mit der Wolle u. Seide schwarz gefärbt werden können und die vielleicht auch als schwarze Tinte zu verwenden ist. (D. Ind.-Ztg. 1876. 4.)

C. M. Rosenhain, *Cellulosefabrication.* (D. Ind.-Ztg. 1875. 502.)

R. Hoffmann, Zur *Verwendung der Infusorienerde.* In seiner Abhandlung über die Entwickelung der Ultramarinfabrication kommt Vf. auf die Infusorienerde zu sprechen und bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass allem Anscheine nach die Gewinnung der Infusorienerde zu einem eigenen Industriezweige heranwachsen werde. Als ein feuerfester, sehr poröser und äusserst voluminöser Körper sei derselbe zu vielen technischen Verwendungen sehr geeignet. Nach eigenen Versuchen des Vf's. leistet Infusorienerde fast Unglaubliches gegen Ableitung der Wärme und ist weitaus das beste Mittel zur Umhüllung von Dampfapparaten aller Art und für alle ähnlichen Verwendungen. In der Ultramarinfabrication findet die Infusorienerde bereits Verwendung, indem man dieselbe behufs Darstellung von kieselreichem Ultramarin an Stelle von Quarzsand dem reinen Thon zugesetzt, und ist sie in neuerer Zeit für diesen Zweck sehr beliebt geworden. (Ber. über die Wien. Weltausst.; Ind.-Bl. 1876. 35.)

Notizen zur Geschichte des Princips der Erhaltung der Kraft,

von

G. Berthold.

„Es ist ganz natürlich", sagt Thomas Buckle*, „dass die physikalische Lehre von der Unzerstörbarkeit und ihre Anwendung sowohl auf die Kraft als die Materie wesentlich eine Schöpfung des jetzigen Jahrhunderts ist, trotz einiger Anspielungen, die frühere Denker darauf gemacht, denn sie tappten Alle auf's Unbestimmte und ohne einen allgemeinen Zweck umher. Kein früheres Jahrhundert war kühn genug, eine so herrliche Ansicht als ein Ganzes zu fassen; auch hatte früher kein Gelehrter

* Geschichte der Civilisation in England. Deutsch von Arnold Ruge. Leipzig 1865. 8. 2. Auflage. 2. Bd. pag. 477.

Naturkenntniss genug, um einen solchen Gedanken zu vertheidigen, wenn er ihn auch gehegt haben möchte". BUCKLE gab in diesen Worten nur einer Ansicht Ausdruck, welche noch jetzt fast allgemein verbreitet ist, der aber entschieden widersprochen werden muss*. Wenn auch die richtige Formulirung des Gesetzes erst unserem Jahrhundert vorbehalten blieb, so findet sich der allgemeine Gedanke bereits bei EPIKUR deutlich ausgesprochen, und die Welt der Atome EPIKUR's, welche in ewiger Fallbewegung sind, und welche die Bewegung an sich haben, wird eben sowohl von diesem Princip beherrscht, wie die Weltmaschine eines DESCARTES und eines LEIBNIZ. EPIKUR lässt freilich die Quantität der Bewegung im Universum constant bleiben, erläutert aber das Princip in einer Weise, welche an LEIBNIZ erinnert. Die Constanz der Materie und die Constanz der Kraft wird nämlich von EPIKUR damit begründet**, dass es keinen Ort ausserhalb des Universums gebe, wohin ein Theilchen der Materie zu entfliehen und von wo eine neue Kraft in das Universum einzudringen vermöge, ein Satz, welchem LEIBNIZ folgende Fassung giebt***: „Die Körper des Universums können mit anderen Körpern, welche in dem Universum nicht enthalten sind, nicht communiciren. Das Universum ist also ein System von Körpern, welche mit anderen nicht communiciren, und daher erhält sich in ihm immer dieselbe Kraft". Der grosse Gedanke, welcher dem Systeme EPIKUR's zu Grunde lag, blieb unbeachtet†, bis GASSENDI, bei dem Versuche das System EPIKUR's zu erneuern, auch dieses Princip wieder an's Licht zog. „Ich bemerke", sagt GASSENDI††, „dass, da die eingeborene Kraft der Atome weder verloren geht, wenn die concreten Körper zu ruhen anfangen, sondern nur gehemmt wird, noch erzeugt wird, wenn die Körper anfangen sich zu bewegen, sondern nur ihre Freiheit wieder erlangt, man sagen kann, gleich viel Trieb (impetus) bleibe beständig in den Körpern, wie viel von Anfang an dagewesen ist". Die allgemeine Aufmerksamkeit wurde indessen auf dies Princip erst gelenkt, als DESCARTES ebenfalls den Satz aufstellte†††, dass

*Es ist das Verdienst DU BOIS-REYMOND's, zuerst wieder darauf aufmerksam gemacht zu haben, dass das Princip der Erhaltung der Kraft einem DESCARTES, LEIBNIZ, VOLTAIRE, HALLER bereits vollkommen bekannt war. E. DU BOIS-REYMOND, in Monatsber. d. K. pr. Acad. d. Wiss. 1868. S. 43, 1870 S. 837; VOLTAIRE in seiner Beziehung zur Naturwissenschaft, Rede etc. Berlin 1868. 8. p. 17; Leibnizische Gedanken in der neueren Naturwissenschaft, Rede etc. Berlin 1874. 8. p. 48 f.

**T. Lucreti Cari De rerum natura libri sex. Recogn. J. BERNAYSIUS. Lipsiae 1871. 8. lib. II, v. 294—307, p. 38 s.

Nec stipata magis fuit umquam materiai
copia nec porro maioribus intervallis
nam neque adaugescit quicquam neque deperit inde,
quapropter quo nunc in motu principiorum
corpora sunt, in eodem ante acta aetate fuere
et post haec semper simili ratione ferentur,
et quae consuerint gigni gignentur eadem
condicione et erunt et crescent vique valebunt,
quantum cuique datum est per foedera naturai,
nec rerum summam commutare ulla potest vis:
nam neque quo possit genus ullum materiai
effugere ex omni quicquam est usquam, neque in omne
unde coorta queat nova vis inrumpere et omnem
naturam rerum mutare et vertere motus.

***Dynamica etc. pars II prop. VIII. Leibnizens mathematische Schriften. Herausgegeben von GERHARDT. Halle 1860. 8. 2. Abth. 2. Bd. p. 434.

†Um weiteren Missbrauch zu verhüten, möge es hier gestattet sein, zwei Citate zu corrigiren, welche H. KLEIN (Die Principien der Mechanik etc., Leipzig 1872. 8. p. 42 f.) beibringt. Das erste Citat aus Cicero's Tuscul. disput. I. 23 („solum igitur, quod se ipsum movet, quia numquam deseritur a se, numquam ne moveri quidem desinit") bezieht sich nur auf die Seele, und ist ein Gedanke, der wie CICERO selbst beifügt, aus Plato's Phädrus entlehnt ist. Das zweite Citat aus Placidus Heinrich (Die Phosphorescenz der Körper etc. Nürnberg 1812. 4. 2. Abtheil. p. 252) bezieht sich lediglich auf die Constanz der Materie.

††Animadversiones in X. libr. Diogenis Laërtii. Lugduni 1675. Fol. Ed. III. vol. I. p. 241.

†††Principia philosophiae. Amstelodami apud D. Elsevirium. 1677. 4. P. II. § 36 p. 37; § 42 p. 41; P. III. § 46 p. 65.

die Quantität der Bewegung im Universum constant bleibe, indem er so, wie VOLTAIRE sagt*, „nur eine alte Chimäre EPIKUR's erneuerte". Wir übergehen als bekannt den Streit über das wahre Kräftemaass, welcher sich zwischen DESCARTES und LEIBNIZ erhob**, die Folgen dieses Streites, die Formulirung und Begründung des Princips der Erhaltung der Kraft durch LEIBNIZ, die allgemeine Verbreitung des Princips durch LEIBNIZ*** u. CHR. WOLFF†; wir setzen als bekannt die Anwendung voraus, welche DANIEL BERNOULLI in der Mechanik von dem Gesetze der lebendigen Kräfte machte, ein Gesetz, welches er auf GALILEI's Pendelversuche und auf HUYGHEN's Theorie vom Schwingungs-Mittelpunkte zurückgeführt††.

Höchst eigenthümlich ist die Stellung, welche SPINOZA zu dem Principe einnimmt. Aehnlich wie KANT, welcher in seiner Jugend eine Abhandlung über die wahre Schätzung der lebendigen Kräfte verfasste, und später das Princip nicht erwähnt, trotzdem er die Materie, welche er constant setzt, aus Attractions- und Repulsionskräften hervorgehen lässt, hat auch SPINOZA in seinen früheren Schriften dem Principe Rechnung getragen, um dasselbe später vollständig zu ignoriren†††. In seiner Bearbeitung der Principien des DESCARTES (SPINOZA bemerkt freilich ausdrücklich, dass nicht alles in der Schrift enthaltene seinen eigenen Ansichten entspreche), findet sich das Princip ganz in der Weise von DESCARTES aufgestellt: „Dieselbe Menge von Bewegung und Ruhe, welche Gott dem Stoffe ein Mal eingedrückt hat, erhält Gott auch durch seinen Beistand"§. Eine etwas ausführlichere Erörterung wird dem Principe zu Theil in der erst in unseren Tagen wieder aufgefundenen Abhandlung: Von Gott, dem Menschen und dessen Glück§§. Im ersten Theile im 9. Kapitel, welches die Aufschrift trägt: Von der geschaffenen Natur, heisst es also: „Was nun die allgemeine geschaffene Natur anbetrifft oder die Modi oder Geschöpfe, die unmittelbar von Gott abhangen oder geschaffen sind, so kennen wir von diesen nicht mehr als zwei, nämlich die Bewegung§§§ im Stoffe und den Verstand im denkenden Dinge. Von ihnen sagen wir, dass sie von aller Ewigkeit gewesen sind und in alle Ewigkeit unverändert bleiben werden. Wahrlich, ein Werk so gross, wie es der Grösse des Werkmeisters geziemte.

„Was nun insbesondere die Bewegung anbetrifft, da diese eigentlich mehr in die Abhandlung von der Naturwissenschaft als hierher gehört, wie dass sie von aller Ewigkeit her dagewesen ist und in Ewigkeit unverändert bleiben wird, dass sie in

---

*Article Mouvement; Diction. philos. Oeuvres complètes de Mr. VOLTAIRE, Aux Deux-Ponts. 1792. 8. t. 61. p. 69.

**Vergleiche: MONTUCLA, histoire des mathématiques etc. nouv. éd. Paris 1802. 4. t. III. p. 641. s. — WHEWELL, Geschichte der inductiven Wissenschaften. Deutsch von LITTROW. Stuttgart 1840. 8. 2. Thl. p. 92 ff. — SCHALLER, Geschichte der Naturphilosophie etc. Leipzig 1841. 8. 1. Thl. 490 ff.

***Leibnizens mathematische Schriften. Herausg. von GERHARDT. Halle 1860. 8. 2. Bnd. pp. 117. ff.. 123 ff., 215 ff., 236 ff., 243 ff., 440 ff. — G. G. Leibnitii opera philosophica omnia etc. Ed. J. E. E. ERDMANN. Berolini 1840. 4. pp. 108. 113. 132. 138. 155. 191. 430. 438. 520. 604. 702. 716. 728. 747. 757. 775.

†Cosmologia generalis etc. Ed. nova. Francoforti et Lipsiae 1736. 4. Sectio II, cap. IV. §480 ss., p. 372 ss.

††Hydrodynamica etc. Argentorati 1738. 4. Sect. I, § 19, p. 11 ss.

†††Vergl. E. DU BOIS-REYMOND in Monatsber. d. k. priv. Acad. d. Wissensch. 1872. S. 696. — Ueber eine Akademie der deutschen Sprache. Ueber Geschichte der Wissenschaft. Zwei Festreden etc. Berlin 1874. S. 48. 49.

§ B. DESCARTES' Principien der Philosophie etc. begründet durch B. v. SPINOZA. Uebers. von KIRCHMANN. Berlin 1871. 8. p. 67.

§§ B. DE SPINOZA's kurzgefasste Abhandlung von Gott, dem Menschen u. dessen Glück. Uebers. von C. SCHAARSCHMIDT. Berlin 1874. 8. 2. Aufl. p. 38 f.

§§§ In dem Manuscripte findet sich hierbei folgende Anmerkung: „Was hier von der Bewegung im Stoffe gesagt wird, ist nicht im eigentlichen Sinne gesagt, denn der Autor erwartet, davon noch die Ursache zu finden, wie er sie a posteriori einigermaassen schon gefunden hat; doch mag es hier auch so stehen, weil Nichts darauf gegründet oder davon abhängig ist".

ihrer Art unendlich ist, und dass sie durch sich selbst nicht bestehen oder begriffen werden kann, sondern allein mittels der Ausdehnung — von dem Allen, sage ich, werden wir hier nicht handeln, sondern darüber nur dies sagen: dass sie ein Sohn, Geschöpf oder Product, unmittelbar von Gott geschaffen, ist.

„Den Verstand in dem denkenden Dinge betreffend, so ist dieser, ebenso wie die erstere, auch ein Sohn, Geschöpf oder unmittelbares Product Gottes, auch von aller Ewigkeit her von ihm geschaffen und in alle Ewigkeit unverändert bleibend*. Dessen Attribut ist aber nur eins, nämlich Alles klar und deutlich zu allen Zeiten zu begreifen, woraus eine unendliche oder allervollkommenste Zufriedenheit unveränderlich entspringt, welche, was sie thut, zu thun nicht unterlassen kann".

In Spinoza's Ethik u. in dessen Briefen finden wir dagegen keine Andeutung** des hier so klar ausgesprochenen Principes. Das System Spinoza's wurde, in soweit es keine Rechenschaft von der Bewegung giebt, einer eingehenden Kritik von John Toland unterworfen. In zwei höchst beachtenswerthen Abhandlungen, welche den Letters to Serena angehängt sind, und welche zuerst die Einheit von Materie und Kraft betonen und als die Quellen betrachtet werden können, aus welchen der Monismus der Gegenwart seine hauptsächlichste Nahrung geschöpft hat***, wird das Princip, dass die Actionsmenge im Universum stets constant sei, deutlich ausgesprochen, wenn auch Toland, trotz persönlicher Bekanntschaft mit Leibniz, an der Fassung von Descartes festhält. „Wie wir in der Materie", sagt Toland†, die Quantität der einzelnen Körper und die Ausdehnung des Ganzen unterscheiden, von der diese Quantitäten nur die verschiedenen Determinationen oder Modi sind, welche durch ihre verschiedenen Ursachen entstehen u. vergehen, so möchte ich, um besser verstanden zu werden, diese Bewegung des Ganzen Action genannt wissen, und alle Localbewegungen, mögen sie nun gerade oder kreisförmig, schnell oder langsam, einfach oder zusammengesetzt sein, nur Bewegungen genannt wissen, da sie nur die verschiedenen wechselnden Determinationen der Action sind, welche stets im Ganzen und in jedem Theile dieselbe ist, und ohne welche sie keine Modificationen erhalten könnte". „So wie diese besonderen oder begrenzten Quantitäten", heisst es an einer anderen Stelle††, „welche wir diese oder jene Körper nennen, nur die verschiedenen Modificationen der allgemeinen Ausdehnung der Materie sind, in welcher sie alle enthalten sind, und welche sie weder vermehren noch verringern: so sind, als eine adäquate Parallele, alle besonderen oder Localbewegungen der Materie nur die verschiedenen Determinationen ihrer allgemeinen Action, welche sie hierin oder dorthin, durch diese oder jene Ursachen, auf diese oder jene Weise dirigiren, ohne sie irgendwie zu vermehren oder zu vermindern."

---

*Der Gedanke, das Princip der Erhaltung der Kraft auch auf das Bewusstsein zu übertragen, findet sich auch bei Maupertuis in der merkwürdigen Abhandlung, welche er unter dem Pseudonym eines Erlanger Doctor's Baumann 1751 unter dem Titel: Dissertatio inauguralis metaphysica de universali naturae systemate veröffentlicht hatte, und die als Système de la nature in seinen gesammelten Schriften wieder abgedruckt ist. Hier heisst es: La perception étant une propriété essentielle des éléments, il ne paroît pas qu'elle puisse périr, diminuer, ni s'accroître. Elle peut bien recevoir différentes modifications par les différentes combinaisons des éléments; mais elle doit toujours, dans l'Univers, former une même somme, quoique nous ne puissions ni la suivre ni la reconnoître." Oeuvres de Mr. de Maupertuis. Nouv. éd. A Lyon 1756. 8. t. II. p. 155. Système de la nature § 53.

**F. Cohn findet freilich, dass Spinoza der Entdecker des Principes der Erhaltung der Kraft sei. „Die Einheit und Ewigkeit der Substanz mit ihren beiden Attributen Stoff und Kraft und ihren unzählbaren Modificationen, welche die Körper des Weltalls bilden, war zuerst als philosophisches Axiom von dem grossen Denker Spinoza ausgesprochen worden. Die Entwickelung der Naturwissenschaft in den letzten 25 Jahren. Breslau 1872. 8. 2. Aufl. p. 15 f.

***Vgl. des Vf's. demnächst erscheinende Abhandlung: John Toland und der Monismus der Gegenwart. Heidelberg, C. Winter.

†Letters to Serena etc. London 1705. 8. p. 159.

††L. c. p. 176; vergl. auch p. 193 f.

Die Versuche einiger englischen Autoren, das Princip der Erhaltung der Kraft auf Newton zurückzuführen, müssen als verfehlt bezeichnet werden. In beschränktem Maasse macht er allerdings davon Gebrauch, wie weit er aber davon entfernt war, das Princip auf das Universum zu übertragen, davon giebt der bekannte Ausspruch von Leibniz* Zeugniss, dass die „göttliche Maschine" Newton's nach seiner eigenen Annahme so unvollkommen sei, „dass sie von Zeit zu Zeit gereinigt u. ausgebessert werden müsse". Dagegen finden wir bei Newton's grossem Rivalen, Robert Hooke, das Princip in eigenthümlicher Fassung. Als das Ganze der Realitäten, welche unsere Sinne afficiren, sagt Hooke**, betrachte er Materie und Bewegung. Unter Bewegung verstehe er nichts Anderes als eine Alteration, oder die Kraft der Alteration in den kleinsten Theilchen eines Ganzen im Verhältnisse zu einander, eine Kraft, welche in irgend bestimmbarer Menge zu- oder abnehmen könne, „aber das natürliche Gleichgewicht des Universums ist reciprok der Masse oder der Ausdehnung, oder der Quantität der anderen Kraft, der Materie." „Ich halte diese beiden für zwei einzelne Mächte (powers), welche zusammen wirken, die meisten der wahrnehmbaren und unwahrnehmbaren Wirkungen der Welt hervorzubringen." Auf die Frage, was Materie und Bewegung sei, antwortet Hooke: „sie sind, was sie sind, Mächte, geschaffen von dem Allmächtigen, zu sein, was sie sind und zu wirken, wie sie thun, welche unveränderlich im Ganzen sind, weder durch Vermehrung noch durch Verminderung." Obschon nun aber Robert Hooke sehr bestimmt die Wärme als eine Bewegung definirt, so war weder ihm noch Leibniz oder Daniel Bernoulli beschieden, das Verhältniss zwischen Wärme und mechanischer Arbeit zu entdecken, wenngleich auch die Letzteren nicht weit von dem Ziele entfernt waren, namentlich, worauf Hr. P. du Bois-Reymond aufmerksam gemacht hat***, Daniel Bernoulli. Ihm und Leibniz war der Verlust an lebendiger Kraft nicht unbekannt, welcher bei dem Stosse unelastischer Körper scheinbar stattfindet. Leibniz vergleicht† die weichen Körper gelegentlich mit einem Sacke voll elastischer Kugeln, welche bei einem mässigen Stosse nicht wieder die frühere Form annehmen, weil die Theile nicht genug mit einander verbunden sind. „Hiervon kommt es, dass bei dem Stosse solcher Körper ein Theil der Kraft durch die kleinen Theile absorbirt wird, welche die Masse zusammensetzen, ohne dass diese Kraft dem Ganzen zurückgegeben wird. Indessen ist dieser Abzug der Totalkraft durchaus kein Verstoss gegen das Gesetz der Erhaltung der Kraft in der Welt. Denn was durch die kleinen Theile absorbirt wird, ist keineswegs für das Universum verloren, obgleich es für die Totalkraft der stossenden Körper verloren ist." „Und nicht minder bezeichnend ist das Bild, mit welchem Leibniz den Uebergang von Massenbewegung in Molecularbewegung mit dem Wechseln eines grossen Geldstückes in Scheidemünze vergleicht.†† Daniel Bernoulli lässt den Theil an lebendiger Kraft, welcher bei dem Stosse unelastischer Körper scheinbar verloren geht, an eine „materia subtilis" übergehen und derselben inhärent bleiben.†††

Erst bei Diderot finden wir eine Ahnung von der Einheit der Naturkräfte. Die merkwürdige Stelle in den Pensées sur l'interprétation de la nature lautet so††††: „De même qu'en mathématique, en examinant toutes les propriétés d'une courbe, on trouve que ce n'est que la même propriété présentée sous des faces différentes, dans la nature on reconnoîtra, lorsque la physique expérimentale sera plus avancée,

---

*G. G. Leibnitii opera philosophica omnia etc. Ed. J. E. Erdmann. Berolini 1840. 4. p. 747.

**The posthumous works of Rob. Hooke etc. Published by Richard Waller etc. London 1705. Folio p. 171 f.

***Poggend. Annalen etc. 1859, Bd. CVII, S. 490.

†Mathematische Schriften etc. 2. Bd. p. 230 f.

††Opera philosophica etc. p. 775.

†††Hydrodynamica etc. Argentorati 1738. 4. Sect. I. § 20. p. 13.

††††Pensées sur l'interprétation de la nature, à Londres 1754. 8. § 45. p. 61.

que tous les phénomènes, ou de la pesanteur, ou de l'élasticité, ou de l'attraction, ou du magnétisme, ou de l'électricité, ne sont que des faces différentes de la même affection." Dass DIDEROT die Wärme nicht mit aufführt, erklärt sich hinlänglich aus der damals herrschenden Lehre von der Materialität der Wärme. Durch RUMFORD geschah der grosse Schritt, thatsächlich nachzuweisen, dass die Erzeugung der Wärme durch Reibung in einem bestimmten Aequivalenz-Verhältnisse zu der aufgewandten mechanischen Arbeit stehe, und RUMFORD steht nicht an, als nothwendige Folge seiner Wärmetheorie den Satz auszusprechen, „dass die Summe der lebendigen Kräfte im Universum immer dieselbe bleiben müsse."* An RUMFORD schliesst sich unmittel- HUMPHRY DAVY, welcher das Princip der Erhaltung der Kraft in folgenden Worten ausspricht **: „No more sublime idea can be formed of the motions of matter, than to conceive that the different species are continually changing into each other. The gravitative, the mechanical, and the repulsive motion (mit repulsive motion bezeichnet DAVY die Wärme) appear to be continually mutually producing each other, and from these changes all the phaenomena of the mutation of matter probably arise." Diese Worte wurden noch im letzten Jahre des vergangenen Jahrhunderts geschrieben, und somit mag unsere Behauptung als geschichtlich wohlbegründet erscheinen, dass unser Jahrhundert weder den Anspruch erheben darf, das Princip der Erhaltung der Kraft erfunden, noch selbst ihm eine wesentlich neue Begründung gegeben zu haben. Hierdurch wird aber nicht im Geringsten das Verdienst jener Männer geschmälert, welche das Princip von Neuem entdeckt haben, ein Princip, welches seitdem von dem weittragendsten Einflusse nicht blos auf die gesammten Naturwissenschaften, sondern auch auf unsere ganze Weltanschauung geworden ist. (Berliner Monatsbericht 1875. 577.)

*Mémoires sur la chaleur. A Paris. An XIII. 8. p. 137. Vergleiche RUMFORD und die mechanische Wärmetheorie etc. von G. BERTHOLD, Heidelberg 1875. 8. p. 83. — Die Amerikaner bemühen sich, RUMFORD die Entdeckung des Gesetzes der Erhaltung der Kraft zu vindiciren, so namentlich YOUMANS und ELLIS, Letzterer in dem Memoir of Sir BENJAMIN THOMPSON, Count RUMFORD etc. Philadelphia s. a. 8. p. 475 ff.

**The collected works of Sir HUMPHRY DAVY etc. London 1839. 8. vol. II. p. 29. Es ist sehr bezeichnend, dass obiger Satz, welcher sich in dem Originalentwurfe der Erstlingsarbeit von H. DAVY (An essay on heat, light and the combinations of light, 1799) findet, von ihm selbst beim Druck gestrichen wurde wegen der „vagueness of generalization", wie der Herausgeber der gesammelten Werke, JOHN DAVY, sagt (l. c.).

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Härten geschmolzener Borsäure; von V. DE LUYNES. Die geschmolzene Borsäure, welche in ihren äusseren Charakteren dem Glase sehr ähnlich ist, besitzt nach den Beobachtungen des Vf's. einige merkwürdige Eigenschaften, die hier kurz angeführt werden sollen. Im zähen Zustande kann sie zu Fäden ausgezogen werden, die schnell erstarren. Ihre Härte liegt zwischen der des Flusspathes und der des Apatites; sie ritzt das Glas. In Masse geschmolzen hydrirt sie langsam in Berührung mit Wasser; wenn sie aber pulverisirt ist, ist die Wirkung eine schnelle; sie vergrössert dabei das Volumen u. die Temperatur der Mischung steigt auf fast 100° C. Giesst man die geschmolzene Säure auf eine kalte Metallfläche, so erhält man glasartige Platten, deren untere vom Metall abgekühlte Fläche stärker gehärtet und in Folge dessen mehr ausgedehnt ist, wie die obere Fläche. Es folgt daraus eine Biegung, welche so gross werden kann, dass sie das Zerbrechen der Platten und ein Herumschleudern von Splittern veranlassen kann. Die in Wasser gegossene Borsäure wird abgeschreckt und zerfällt zu Pulver; aber in Oel erhält man kleine Massen mit kurzen Schwänzen, welche ebenso zerbrechen wie die Glasthränen. Eine gehärtete Platte von Borsäure mit parallelen Flächen wirkt auf das polarisirte Licht wie das gehärtete Glas, aber während letzteres die Eigenschaft beim Wiederanlassen verliert, behält sie die Borsäure mit auffallender Hartnäckigkeit. Bringt man etwas grosse Plätzchen von gehärteter Borsäure in Wasser von 15 bis 20° C., so bemerkt man, dass die Wasseraufnahme schichtweise erfolgt und eine Abblätterung erzeugt,

indem die inneren Schichten sich hydriren u. stärker an Volumen zunehmen, als die äusseren. Hieraus folgt, dass die bereits durch das Härten ausgedehnten Theile durch ihre Verbindung mit Wasser nicht dieselbe Volumzunahme erfahren, wie die weniger oder gar nicht gehärteten Theile: kurz die Hydrirung erzeugt eine Vermehrung des Volumens der Borsäure; aber wenn die Härtung bereits eine Volumsvermehrung erzeugt hat, so findet die Hydrirung zwar statt, jedoch ändert sich das Volumen nicht mehr. (C. r.; durch Pol. Notizbl. **30.** 379.)

Ueber das Abfliessen geschichteten Thones an eindringenden Körpern; von A. v. Obermayer. Es wurden Quadrate von 7 Cm. Seitenlänge unter Neigungswinkeln von 75°, 60°, 52,5°, 45° und 30°, ferner verschiedene Rotationskörper in parallel zur Bewegungsrichtung aus weissen und schwarzen Thonplatten geschichtete Thonblöcke eingetrieben und die Deformationen der Schichten durch geeignete Schnitte ersichtlich gemacht. Der Abhandlung sind Zeichnungen dieser Schnitte beigegeben.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Jeder in einem widerstehenden Mittel bewegte Körper schiebt ein seiner Gestalt nach mehr oder minder beträchtliches Quantum des Mittels vor sich her. — 2. Das Abfliessen geschieht unmittelbar am Körper um so langsamer, je grösser der Neigungswinkel der betrachteten Flächenelemente gegen die Bewegunsrichtung ist und je weiter die Flächenelemente von der Contour des getroffenen Theiles des Körpers entfernt sind. Das Abfliessen wird erst in einiger Entfernung von der Oberfläche des Körpers lebhafter. Diese Entfernung wächst mit der Neigung der Flächenelemente gegen die Bewegungsrichtung und mit dem Abstande der Flächenelemente von der Contour des getroffenen Theiles des Körpers. — 3. Ist das Mittel in Schichten parallel der Bewegungsrichtung getheilt, so durchbrechen an den Stellen des lebhaftesten Abfliessens die central auftreffenden Schichten die weiter gegen den Rand gelegenen. (Wien. Anz. 1875. 223.)

Ueber die Darstellung des Hämatinons; von R. Kayser. Das Hämatinon ist bekanntlich ein hochrother Glasfluss, welcher in antiken Mosaikarbeiten häufig angetroffen wird. Nach Pettenkofer (1857. 531) erhält man denselben, indem man Bleiglas mit ungefähr 9 p. c. Kupferoxyd und mit Eisenoxyduloxyd als Reductionsmittel zusammenschmilzt. Die reducirende Eigenschaft des Eisenoxyduloxydes erstreckt sich jedoch fast immer nicht allein auf das Kupferoxyd, sondern auch mehr oder weniger auf das in dem Bleiglase enthaltene Bleioxyd, u. es entsteht durch ausgeschiedenes metallisches Blei, welches gerade so wie das Kupfer in feinster Vertheilung in der Glasmasse suspendirt bleibt, eine dunkle, bräunliche bis schwärzliche Färbung des Glasmasse. Wendet man hingegen Borax als Flussmittel an, so fällt dieser Uebelstand weg, und man erhält unter den geeigneten Bedingungen stets ein schön hochroth gefärbtes Product. Zu diesen Bedingungen gehört eine hohe Temperatur während des eigentlichen Schmelzprocesses und der Reduction, dann Mässigung derselben bis zur Dunkelrothgluth, bei welcher man die Masse einige Zeit erhält. Man bedient sich hierbei eines mit lose aufliegendem Deckel verschlossenen Tiegels. Nach dem Erkalten erhält man so einen hochrothen Glasfluss, der meist mit einer dünnen Schicht von grünem Kupferoxydglas überzogen ist. Folgende Vorschrift erwies sich als zur Darstellung desselben am geeignetsten: 60 Thle. reiner Quarzsand, 10 Thle. Kupferoxyd, 3 Thle. Eisenoxyduloxyd, 10 Thle. calcinirter Borax und 10 Thle. calcinirte Soda. (Pol. C.-Bl. **29.** 1556.)

Fray-Bentos-Guano; nach Tollens. Vf. hat eine Probe dieses von J. Meissner in Leipzig in den Handel gebrachten, neuen Düngemittels der Fleischextractfabriken in Fray-Bentos untersucht. Dasselbe stellt ein dem Fleischmehl ähnliches, feines, trockenes, leimartig riechendes Pulver dar und besteht aus:

	Probe I	Probe II	Mittel aus I und II
Wasser (bei 130°)	9,21 p. c.	9,27 p. c.	9,24 p. c.
Weisse Asche	49,53	49,94	49,74
Sand	2,36	2,93	2,64
Phosphorsäure	20,16	19,98	20,07
Kalk	25,66	25,22	25,44
Magnesia	0,74	0,79	0,76
Schwefelsäure, Kali, Eisen	Spuren	Spuren	Spuren
Organische Substanz	41,26	40,79	41,03
Stickstoff	4,61	4,69	4,65

Dasselbe ist demnach als ein Gemenge von 2 Thln. gedämpften Knochenmehl und 1 Thl. Fleischmehl zu betrachten. 100 Kgrm. entsprechen einen Werth von 21 Mark, während Meissner aus Hamburg 19,5 Mark fordert. (Journ. für Landw. 1875. 120; Pol. J. **219.** 93.)

Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern; nach J. Böhm. Bei Versuchen über den kürzesten Zeitraum, innerhalb welchem in den Chlorophyllkörnern der Feuerbohne unter günstigen Bedingungen Stärke gebildet werden kann, kam der Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Die bisherige Ansicht, dass alle Stärke, welche in entstärkten Chlorophylkörnern von Pflanzen auftritt,

wenn diese dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, ein unmittelbares Assimilationsproduct der Kohlensäure sei, ist unrichtig. 2. Jene Lichtintensität, welche hinreicht, um grüne Pflanzen zur Zerlegung der Kohlensäure zu befähigen, bewirkt auch eine Wanderung der Stärke aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner. 3. In directem Sonnenlichte erfolgt bei Phaseolus multiflorus der Transport einer nachweisbaren Stärkemenge aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner der Blätter schon innerhalb 10—15 Minuten. 4. Versuche über autochthone Stärkebildung (in Folge unmittelbarer Assimilation von Kohlensäure) in den Chlorophyllkörnern können nur mit völlig stärkefreien Pflanzen oder mit entstärkten abgeschnittenen Blättern gemacht werden. 5. Die Entstärkung abgeschnittener Blätter (oder Blattstücke) der Feuerbohne erfolgt in schwachem diffusen Tageslichte oder im Dunkel ebenso schnell wie jener, welche mit der unversehrten Pflanze in Verbindung blieben. Nicht sehr amylumreiche Blätter werden auch entstärkt, wenn sie in grösseren offenen Gefässen ganz oder theilweise unter Wasser getaucht werden, nicht aber in sauerstofffreiem Wasser, oder in reinem Stickstoff oder Wasserstoffgas. 6. Noch im Wachsthum begriffene abgeschnittene und entstärkte Blätter von bei schwacher Beleuchtung gezogenen Feuerbohnen bilden in vollem Tageslichte in kohlensäurehaltiger Atmosphäre nicht nur Wurzeln aus den Blattstielen, sondern vergrössern auch ihren Querdurchmesser, selbst wenn sie blos mit destillirtem Wasser befeuchtet werden, beiläufig um ein Drittel. 7. Ganz junge Primordialblätter der Keimpflanzen von Feuerbohnen, welche im Dunkeln oder im schwachen diffusen Tageslichte gezogen wurden, sind nicht stärkefrei, sondern enthalten in den Rippen und unteren Mesophyllzellen sehr viel, in dem Pallisadengewebe etwas Stärke. 8. In destillirtem Wasser und unter Einfluss des vollen Tageslichtes unter Glasglocken über Kalilauge gezogene Keimpflanzen der Feuerbohne erreichen kaum eine Länge von 10 Cmtr.; es verschrumpfen dann die Stengel unterhalb der Primordialblätter. Diese sind in der Regel ganz stärkefrei. 9. Von abgeschnittenen stärkefreien Primordialblättern der Feuerbohne wird in directem Sonnenlichte in einer beiläufig 8 p. c. Kohlensäure enthaltenden Atmosphäre schon innerhalb 10—15 Minuten eine nachweisbare Menge von Stärke gebildet. — Bei Blättern, die in bewegter freier Luft insolirt wurden, geschah dies erst nach $^3/_4$ Stunden. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich der Kohlenstoff der zerlegten Kohlensäure mit Wasser unmittelbar zu Stärke verbindet. 10. Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in mit Nährstofflösung befeuchtetem Quarzsande, und solche, die in humusreicher Gartenerde bei schwacher Beleuchtung oder in vollem Tageslichte unter Glasglocken über Kalilauge, aus gleich schweren Samen gezogen werden, gehen gleichzeitig zu Grunde. — Keimpflanzen, welche man in humusreichem Boden so lange in schwachem Tageslichte cultivirt, bis aus denselben (mit Ausnahme der Blattkissen und Spaltöffnungszellen) alle Stärke verschwunden ist, bilden dann bei intensiver Beleuchtung in kohlensäurefreier Luft keine Stärke und sterben nicht später als gleichzeitig und in gleicher Weise behandelte, aber in Sand gezogene Pflanzen. Es nehmen die Keimpflanzen der Feuerbohne aus dem Boden demnach weder organische Kohlenstoffverbindungen noch Kohlensäure (in nachweisbarer Menge) auf. (Wien. Anz. 1876. 12.)

Reinigung der Oelsäure; von Ch. Rice. Um eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und von Farbstoffen und Oxydationsproducten möglichst freie Oelsäure zu erhalten, setzt man die rohe Säure des Handels wiederholt einer Temperatur von +7° aus und presst die Flüssigkeit aus, mischt letztere mit dem gleichen Volumen einer Lösung schwefliger Säure, stellt ins Licht u. schüttelt häufig um, bis keine Entfärbung mehr Statt findet, dann scheidet man die Oelsäure ab, wäscht wiederholt mit kaltem destillirten Wasser aus und giebt in Flaschen, welche man vollfüllt und an kühlem Orte verwahrt. Die so bereitete Oelsäure ist besonders gut zur Darstellung der in der neueren Zeit so viel verordneten ölsauren Metallverbindungen, indem Metalloxyde davon mit Leichtigkeit aufgelöst werden und Quecksilberoxyd dadurch keine Reduction erfährt. Zur Darstellung von ölsaurem Quecksilberoxyd ist es nothwendig, nur vollkommen trockenes Quecksilberoxyd zu benutzen und dieses in kleinen Portionen der Oelsäure in der Weise zuzusetzen, dass neue Mengen nicht vor völliger Auflösung der ursprünglichen Quecksilberoxydportionen hinzugefügt werden. Nach Squibb ist es vorzuziehen, die rohe Säure zuerst auf 15°, hierauf das flüssige Product auf 10° und schliesslich auf 8° abzukühlen. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 14. 654.)

Ueber die Darstellung der Phosphorsäure, von Markoe. Vf. bereitet dieselbe in der Weise, dass er 1 Thl. Phosphor, 6 Thle. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 1 Thl. Wasser in einen das Doppelte fassenden Kolben oder steinernes Gefäss bringt und hierzu einige Tropfen Brom oder Bromwasserstoffsäure (die Hinzufügung einiger Gran Jod soll ein weiterer Vortheil sein) fügt. In den Hals des Gefässes bringt er einen engen Trichter, über den er einen kleineren stülpt. Wenn die Reaction begonnen hat, wird das Gefäss in kaltes Wasser gestellt. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit abgegossen und zur Vertreibung eines etwaigen Ueberschusses von Salpetersäure und Bromproducten erhitzt und dann bis zur Syrupsdicke eingedampft. Die Flüssigkeit wird dann mit destillirtem Wasser bis zu einem spec. Gew. von 1,350 verdünnt und enthält dann 50 p. c. dreibesische Phosphorsäure. Die Neuerung in diesem Processe besteht in dem Zusatze von Brom. Dieses verbindet sich zunächst mit dem Phosphor und bildet Phosphorpentabromid, welches durch Wasser in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt wird. Dann wird die letztere durch die Salpetersäure zersetzt, wodurch freies Brom, Stickoxyd und Wasser entstehen. Das freie

Brom bildet dann Phosphorpentabromid und so beginnt die Reaction von Neuem. Der Zusatz von Jod erleichtert den Process, indem sich leicht lösliches Jodbrom bildet. (Pharm. Ztg.; Pharm. Ztschr. für Russland 14. 689.)

Verwendung des Stassfurtits zur Darstellung von Borsäure und Borax, von G. Krause. Der zu Stassfurt und Leopoldshall im Anhaltischen vorkommende, aus $2(Mg_3B_8O_{15}) + MgCl_2$ mit 26,82 Magnesia, 62,57 Borsäure und 10,61 Chlormagnesium bestehende Stassfurtit wird, bevor er in den Handel kommt, auf dem Stassfurter Werke einer Schlämmung, in den chemischen Fabriken einer oberflächlichen Wäsche unterworfen, um die bis zu 50 p. c. betragenden fremden Salze zu entfernen, dann getrocknet. Das gröblich gemahlene Material wird nach Krause in einer Quantität von 105 Kgrm. in einer bleiernen Pfanne mit Wasser zu einem Breie angerührt, dieser erwärmt, dann die entstandene Lösung von fremden Salzen durch eine Oeffnung mit Drahtnetz abgelassen, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und alsdann mit 300 Lit. Wasser und 150 Kgrm. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. bis 150° C. erwärmt. Aus der aus der Pfanne abgelassenen Lösung scheidet sich beim Erkalten Borsäure ab, welche zwischen Tüchern ausgepresst, oder ausgeschleudert, dann noch mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Wendet man statt Salzs. Natronlauge an, so entsteht eine Lösung, welche unter der Abkühlung Borax auskrystallisiren lässt. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 43.)

Nachweisung der Harnsäure, von Magnier de la Source. Vf. verbessert die Methode Harnsäure durch Salpetersäure zu oxydiren, um sie in Harnstoff und Alloxan überzuführen, welches letztere bei Gegenwart von Ammoniak bei einer Temperatur von 240° in Murexid oder purpursaures Ammonium übergeht und an der schönen Purpurfarbe zu erkennen ist, damit, dass er statt Salpetersäure, Bromwasser verwendet. Die Sedimente, welche Harnsäure enthalten sollen, werden ohne Anwendung einer hohen Temperatur mit einigen Tropfen Bromwasser behandelt. Die Flüssigkeit in einem Wasserbade eingedampft, wird einen ziegelrothen Absatz an den Wänden der Schaale hinterlassen, welcher in einen Tropfen Kalilösung aufgenommen eine schöne blaue Färbung, oder durch einen Tropfen Ammoniakgeist die Purpurfarbe, welche dem purpursauren Ammonium charakteristisch ist, annimmt. Man soll auf diese Weise die geringsten Spuren von Harnsäure nachweisen können, wenn jedes überschüssige Bromwasser vermieden wird, indem sich sonst höhere Oxydationsproducte als das Alloxan, nämlich Parabansäure und Oxalsäure, bilden würden. Vf. verwendete ein Bromwasser, welches auf 100 C.-C. Wasser 5—6 Tropfen Brom enthielt. (Rep. de Pharm. 3. 103; Arch. Pharm. [3] 8. 84.)

Technische Notizen.

Geheimmittel: Rosenbalsam, von Rud. Gohl in Berlin. Soll gegen schlimme Brust bei Wöchnerinnen, sowie bei allen offenen Wunden und Geschwüren heilend wirken. Dieser sog. Rosenbalsam enthält nicht eine Spur einer Substanz, welche an Rosen erinnern könnte u. ist nichts weiter als schwarzes Mutterpflaster oder Nürnberger Pflaster (ein Bleipflaster) mit etwas Wachszusatz. (Ind.-Bl. 13. 19.)

Grosse Amerikanische Hohofenproduction. Der in der Nähe von Pittsburgh gelegene 75 Fuss hohe und 18 Fuss weite Isabellenofen producirt täglich 2250 Ctr. graues Roheisen mit 32,1 Ctr. Coaks auf 20 Ctr. Roheisen incl. 8—10 p. c. Eintrieb. Der bei derselben Stadt liegende Lucyofen von 75 Fuss Höhe und 20 Fuss Weite liefert wöchentlich 15520 Ctr. licht- bis dunkelgraues Roheisen mit 28 Ctr. Coaks auf 20 Ctr. Roheisen. Nach v. Tunner sind auf englischen, belgischen und deutschen Hütten mit Coakshohofenbetrieb Tagesproductionen von etwa 2000 Ctr. nicht selten, und es hat sicher weniger Werth, ob dazu noch 200—300 Ctr. kommen, als wenn pro Ctr. dargestellten Roheisens nur 4—5 Pfd. weniger Brennstoff verbraucht werden. (Oesterr. Zeitschr.; B.- u. Hüttenm. Z. 35. 19.)

Verfahren zur Reinigung der Wolle und Wollenzeuge von beigemengten vegetabilischen Stoffen auf chemischem Wege; nach E. Lisc. Vf. modificirt das bereits seit längerer Zeit patentirte Verfahren zur Reinigung der Wolle von Kletten, Stroh etc. mittels Schwefelsäure in folgender Weise. Die Wollenstoffe werden in ein Bad gebracht, welches aus 100 Liter 3—6-grād. Schwefelsäure, 1 Pfd. Alaun, $^1/_2$ Pfd. Salz und 50 Grm. Borax besteht. In diesem Bade wird der Stoff 1—2 Stunden gehaspelt, nachher mittels einer Centrifuge geschleudert u. dann durch eine Hitze von 100—120° geführt. Zur Entfernung der Säure wird der Stoff zuerst $1^1/_2$ Stunden mit frischem Wasser gewaschen, dann 2 Stunden lang mit Walkerde, Soda und Kalk behandelt und schliesslich wieder 2 Stunden in frischem Wasser gewaschen. Da man die Schwefelsäure nur bei ungefärbten oder indiggefärbten Tüchern anwenden kann, so benutzt Vf. für anders gefärbte Stoffe Chlorzink und Chlormangan, auf 6° verdünnt, und verfährt übrigens auf gleiche Weise. (Must.-Ztg. 35. 17.)

Gelborange für Glacéleder. Ein solches liefert die einfache Abkochung der Zwiebelschale. Angeblich ist diese Farbe von gleichem Feuer durch keinen anderen Farbstoff herzustellen. Als Mischungsfarbe mit den hellen Rindenfarben, besonders mit der Weidenrinde, liefert sie die zartesten lichtesten Farbentöne, denen sie einen besonderen Glanz und Feuer verleiht; als gelbes Pigment benutzt für alle Stufen in Braun werden alle diese Schattirungen lebhafter und ausdrucksvoller; sie greift auch auf die schwer zu färbenden Leder mit Leichtigkeit und deckt gut und egal. (Pol. Journ. **219**. 93.)

Gehalt der Eieralbuminlösungen an festem Albumin (mit 15 p. c. hygroskop. Wasser) bei 17,5°, von G. Witz.

Albumin in 100 Thln.	Aräometer nach B.	Spec. Gew.	Albumin in 100 Thln.	Aräometer nach B.	Spec. Gew.
1	0,37°	1,0026	25	8,72	1,0644
2	0,77	1,0054	30	10,42	1,0780
3	1,12	1,0078	35	12,12	1,0919
5	1,85	1,0130	40	13,78	1,1058
10	3,66	1,0261	45	15,48	1,1204
15	5,32	1,0384	50	17,16	1,1352
20	7,06	1,0515	55	18,90	1,1511

(Pol. Journ. **219**. 93.)

Production von Edelmetallen in den Vereinigten Staaten Nordamerika's, von G. F. Becker. Folgende Tabelle ist aus verschiedenen Publicationen Raymond's zusammengetragen. Die Angaben entsprechen Millionen Mark.

	Gold			Silber			Gold und Silber
	Californien	Andere Districte	Summa	Nevada	Andere Districte	Summa	
1848—59	2556,30	—	2556,30	—	—	2,75	2559,05
1860	190,14	4,22	194,36	—	—	0,63	195,00
1861	169,01	12,68	181,69	5,29	2,54	8,45	190,14
1862	146,61	19,01	165,62	19,01	—	19,01	184,64
1863	126,75	42,24	168,99	35,91	—	35,91	204,90
1864	112,38	82,38	194,76	47,54	—	47,54	242,30
1865	120,42	104,46	224,88	38,01	9,51	47,54	272,42
1866	107,73	118,49	226,22	38,01	4,22	42,23	268,45
1867	105,63	112,92	218,55	48,60	8,45	57,05	275,60
1868	92,94	109,86	202,80	44,40	6,34	50,74	253,54
1869	95,10	109,86	204,96	48,60	6,34	54,94	259,90
1870	105,63	105,63	211,26	55,80	11,85	67,65	278,91
1871	84,51	99,30	183,81	79,02	13,94	92,96	276,77
1872	80,28	71,82	152,10	82,59	26,20	108,79	260,89
1873	71,82	80,28	152,10	106,68	44,40	151,08	303,18
1874	63,38	*64,64	128,02	107,73	* 33,83	141,56	269,58
	4228,63	1137,79	5366,43	757,82	167,62	928,84	6295,27

(B. und Hüttenm. Ztg. **35**. 21.)

*Nach Valentine, Supt. Wells, Fargo u. Co's Express.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 8. **Chemisches** · 23. Februar 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Erzeugung von Anilinschwarz mittels der Vanadinsalze und über die Theorie der Bildung dieses Farbstoffes, von ANT. GUYARD (HUGO TAMM). — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Crookes, Das *Radiometer*. (Pogg. Ann. **156**. 488.)

P. Silow, Ueber die *Dielektricitätsconstanten der Flüssigkeiten*. (Pogg. Ann. **156**. 388.)

A. Peters, Neue Beobachtungen an den *gleitenden elektrischen Funken*. (Pogg. Ann. **156**. 397.)

A. Peters, Ueber die Erzeugung von *Bildern der Funken grosser Inductoren* u. deren Unterschied von den Funkenbildern der Holtz'schen Maschine. (Pogg. Ann. **156**. 403.)

F. J. M. Page, Ueber einen *Gasregulator* zum Erhitzen von Luftbädern, Wasserbädern etc. auf constante Temperatur. (Chem. N. **32**. 232.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *behutsame Oxydation von Kohlenwasserstoffen*. Ausführl. Ber. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 449.)

Berthelot, Ueber eine *neue Classe organischer Verbindungen (Carbonyle)* und über die *Function des gewöhnlichen Camphers*. Ausführl. Ber. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 460.)

Berthelot und **Louguinine,** Ueber die *fetten Säuren und deren Chloride*: 1. Thermochemische Untersuchungen über die durch Wechselwirkung entstehenden Körper; Acetylderivate; 2. Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Phosphors; 3. Ueber die Wärmemenge, welche bei der Zersetzung der Säurechloride der Fettreihe durch Wasser auftreten; 4. Ueber die Wärmemengen, welche bei der Zersetzung der Bromide einiger fetten Säuren durch Wasser auftreten. 5. Unters. über die fetten Säuren und deren Alkaliverbindungen. 6. Stabilität der Salze der fetten Säuren bei Gegenwart von Wasser u. reciproke Verdrängung derselben. Ausführl. Ber. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 289.)

G. Fleury, Ueber die *thermischen Erscheinungen bei der Inversion des Zuckers*. Bei seinen Untersuchungen über die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren wurde Vf. auch veranlasst, diese Reaction auch vom thermischen Gesichtspunkte aus zu studiren. Es lag Grund zu der Annahme vor, dass die Inversion, welche durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird und eine Art Zersetzung des Zuckers in Glykose und Levulose unter Fixation der Elemente des Wassers ist, mit einer Wärmeabsorption verbunden sein könne; andererseits lässt sich der Rohrzucker auch mit den Aethern in Analogie stellen, welche sich, indem sie Wasser binden, unter Entwickelung von Wärme zersetzen. Die Entscheidung dieser Frage wurde in folgender Weise versucht. Man erwärmte im Wasserbade ungefähr 500 Grm. verdünnte Chlorwasserstoffsäure und daneben in einem anderen Gefässe 60 Grm. Zucker mit 30 Grm. Wasser auf gleiche Temperatur und mischte dann die beiden Flüssigkeiten, während man die Temperatur beobachtete. Die Resultate sind folgende:

	I		II	
Anfangstemperatur	— Min.	45,2°	— Min.	49,5°
Temperatur des Gemenges nach	2 „	46,8	2 „	52,1
„ „	5 „	47,0	4 „	52,0
„ „	10 „	47,0	6 „	51,8
„ „	15 „	46,8	10 „	51,6
„ „	22 „	46,8	14 „	51,4
„ „	— „	—	23 „	51,0

Es ergiebt sich sonach, dass die Inversion des Zuckers eine exothermische Erscheinung ist. (Journ. Chim. Phys. [4] **22**. 255.)

3. Anorganische Chemie.

S. Kern, Darstellung von *Schwefelstrontium*. Conc. Lösungen von Chlorstrontium u. unterschwefligsaurem Natrium werden gemischt. Die gemischte Lösung enthält Chlornatrium und unterschwefligsaures Strontium. Durch Zusatz von Alkohol oder besser noch von Methylalkohol fällt letzteres aus. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wobei ein Gemenge von Schwefelstrontium, schwefels. Strontium u. etwas freiem Schwefel zurückbleibt. Diesen Rückstand kann man zur Demonstration der Phosphorescenz der metallischen Sulphide und alkalischen Erden benutzen. Um das Schwefelstrontium daraus im reinen Zustande zu gewinnen, wird das Gemenge gepulvert, mit Wasser ausgezogen u. die Lösung, welche nur Schwefelstrontium enthält, im Wasserbade eingedampft und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. (Chem. N. **32**. 137.)

H. W. Vogel, Ueber die *Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe* und ihre Anwendung in der Analyse. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1533.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Beobachtungen über *die Wirkung des Kupferzinkelementes*. Durch Einwirkung von 2,5 Grm. reinem granulirten Zink auf verdünnte Schwefelsäure (1000 Wasser zu $3^1/_2$ Säure) wurden in einer Stunde 7 Vol. Wasserstoff entwickelt. Bei einem anderen Versuche überzog man dieselbe Menge Zink mit 0,003 Grm. Kupfer und erhielt in derselben Zeit 80 Vol. Wasserstoff. Die Activität des Zinks ist also durch Verbindung desselben mit 0,12 p. c. Kupfer um mehr als das 11-fache gesteigert worden. Wenn man arsenhaltiges Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so enthält der sich entwickelnde Wasserstoff AsH_3, dessen Entstehung erklärlich wird, wenn man annimmt, dass das Arsen sich löst und die dadurch entstehende Arsenverbindung durch den nascirenden Wasserstoff zersetzt wird. Vor einigen Jahren haben die Vff. gezeigt, dass das Kupferzinkelement das Wasser unter Entstehung von Zinkhydrat und Wasserstoff zersetzt. Uebereinstimmend mit Bonsdorff haben sie gefunden, dass Arsen sich in sauerstofffreiem Wasser nicht löst, wohl aber in verdünnter Schwefelsäure. Wenn die obige Erklärung der Entstehung von AsH_3 richtig ist, so muss Wasserstoff, welcher durch die Einwirkung eines Kupferzinkelementes auf Wasser entwickelt wird, frei von Arsenwasserstoff sein, selbst wenn das Element aus arsenhaltigem Zink bereitet ist. Arsenhaltiges Zink wurde mit Kupfer überzogen, gewaschen und mit Wasser erhitzt; man erhielt 2 Lit. Gas, welches sich als vollkommen rein erwies. Dasselbe Zink wurde ohne Kupfer mit verdünnter Schwefels. erhitzt und 2 Lit. Wasserstoff, die dadurch entwickelt waren, setzten 0,0019 Grm. Arsen ab. Endlich erhielt man durch Einwirkung des arsenhaltigen Kupferzinkpaares auf verdünnte Schwefelsäure ebenfalls arsenhaltigen Wasserstoff. Hieraus folgt, dass nicht das Kupfer, sondern die Unfähigkeit des Arsens in Lösung zu gehen, die Entwickelung von Arsenwasserstoff aus Wasser verhindert, eine Schlussfolgerung, welche dadurch bestätigt wird, dass man sogleich Arsenwasserstoff erhält, wenn man das Element in eine verdünnte Arsenlösung (1 Thl. As_2O_3 in 12000 Thln. Wasser) bringt. (Philos. Mag. [4] **50**. 285.)

F. A. Flückiger, *Zersetzung des weissen Präcipitates durch Jod.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1619.)

Ennes de Souza, Zur Kenntniss der *Amalgame*. Vf. hat verschiedene Amalgame etwas über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Es blieben Rückstände, welche Vf. als wirkliche chemische Verbindungen betrachtet; bei Silberamalgam hatte der Rückstand die Formel $Ag_{12}Hg$, beim Golde Au_2Hg. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1616.)

Ch. Friedel und **J. Guérin**, Ueber die *Stickstoffverbindungen des Titans*. Das Stickstofftitan, Ti_3N_4, kann leicht nach der Methode von Deville durch Behandeln von Salmiak mit Titanchlorid bereitet werden; es entspricht dem Tetrachlorid. Die von Wöhler beschriebene Substanz, TiN_2, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Titansäure entstehen soll, ist keine einheitliche Substanz, sie enthält noch Sauerstoff; erhitzt man Titansäure einige Stunden lang in trocknem Ammoniakgas zur hellen Rothgluth, so gelingt es, allen Sauerstoff zu entfernen u. man erhält das dem Sesquioxyd entsprechende Stickstofftitan,

TiN oder Ti_3N_2 (Cyan der Titanreihe). Die Operation nimmt weniger Zeit in Anspruch, wenn man die Titansäure durch Titansesquioxyd ersetzt. Das neue Stickstofftitan bildet ein messinggelbes Pulver, welches mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und an der Luft erhitzt Titansäure hinterlässt. Seine Bildung ist schon früher beobachtet worden; Ebelmen z. B. hatte es als goldgelben Anflug und als metallisches Titan betrachtet. Erhitzt man das Azotin, Ti_3N_4, im Wasserstoffstrome zur Dunkelrothgluth, so bildet sich dasselbe Stickstofftitan, Ti_3N_2. Lässt man Titandichlorid auf Ammoniak einwirken, so entsteht Ti_3N_4 und es entwickelt sich Wasserstoff. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 530; Ber. Chem. Ges. **8**. 1596.)

A. Joly, Ueber die *Oxyfluoride des Niobs und des Tantals*. Eine der interessantesten Eigenschaften des Niobs ist die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe Oxychloride und Oxyfluoride bildet. Marignac hat gezeigt, dass die Verbindung, welche man am leichtesten u. häufigsten erhält, wenn man Chlor auf ein Gemenge von Niobsäure und Kohle einwirken lässt, das weisse Chlorid von H. Rose, ein Oxychlorid von der Formel $Nb_2O_3Cl_3$ ist. Durch Auflösen von wasserhaltiger Niobsäure in Fluorwasserstoffs. erhält man das entsprechende Oxyfluorid, $Nb_2O_3Fl_3$, welches mit verschiedenen Metallfluoriden gut krystallisirbare Doppelfluoride giebt, von denen einige isomorph mit den entsprechenden Fluoriden des Titans u. Zinns, Ti_2Fl_4,Sn_2Fl_4, und den Oxyfluoriden des Wolframs und Molybdäns, $W_2O_4Fl_2,Mo_2O_4Fl_2$, sind. Vf. hat das Oxyfluorid des Niobs in reinem und krystallisirtem Zustande erhalten, indem er ein Gemenge von Niobsäure mit Fluorcalcium in einem Chlorwasserstrome längere Zeit bei Rothglühhitze im Schmelzen erhielt. Die Verbindung bildet kleine Krystalle, welche auf das polarisirte Licht einwirken und alle von Deville beschriebenen Eigenthümlichkeiten des Zirkonfluorids, Zr_2Fl_4, zeigen. — Obgleich die Tantalsäure der Niobsäure in ihrem chemischen Verhalten sehr nahe steht, konnte man doch bis jetzt weder ein Tantaloxychlorid noch Verbindungen eines Oxyfluorides mit Fluormetallen erhalten. Die wasserhaltige Tantalsäure löst sich in verdünnter Fluorwasserstoffsäure auf und giebt immer bei Gegenwart alkalischer Fluorüre Fluorsalze von der Formel $Ta_2Fl_5,2MFl$, welche isomorph mit den Verbindungen sind, welche man erhält, wenn man bei Gegenwart von conc. Fluorwasserstoffsäure die entsprechenden Fluoxyniobate krystallisiren lässt. Durch Auflösen von wasserhaltiger Tantalsäure unter Anwendung von Wärme in einer conc. Lösung von Fluorammonium erhielt Vf. ein Fluorsalz, welches das Tantaloxyfluorid, $Ta_2O_3Fl_3$, enthielt. Die Verbindung krystallisirt in regulären Oktaëdern und gab bei der Analyse die Formel $Ta_2O_3Fl_3,3NH_4Fl$. Dieses Fluorsalz ist leicht löslich in reinem Wasser, aber die Lösung trübt sich nach kurzer Zeit, rascher in der Wärme und giebt beim Concentriren breite, rechtwinkelige, schief abgeschnittene Tafeln von Ammoniumfluortantalat gemischt mit überschüssigem unzersetzten Fluoxytantalat. Die Niobsäure giebt ebenfalls beim Auflösen in Fluorammonium Oktaëder eines Fluoxyniobats, $Nb_2O_3Fl_3,3NH_4Fl$, welches schon von Marignac beschrieben ist. Bei Gegenwart von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure bildet die Lösung des cubischen Fluoxytantalates ein neues Fluosalz von der Formel $Ta_2O_3Fl_3,3NH_4Fl,HFl$ von derselben Constitution als das Kaliumfluoxyniobat, $Nb_2O_2Fl_3,3KFl,HFl$, und das saure Kaliumsesquifluostannat, $Sn_2Fl_4,3KFl,HFl$. — Das Kaliumfluoxytantalat in reinem Zustande darzustellen, ist dem Vf. bis jetzt nicht gelungen. Wenn man aber kohlens. Kalium in kleinen Portionen zu einer Lösung von wasserhaltiger Tantals. in Fluorammonium hinzufügt, bis das letztere fast vollständig zersetzt ist, so erhält man beim Abkühlen grosse Oktaëder, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasser rasch zersetzen; die Lösung enthält dann Kaliumfluotantalat. — Die Existenz der Oxyfluosalze des Tantals vervollständigt die schon durch Marignac bekannten Analogien zwischen dem Niob und dem Tantal. Dieselben Relationen des Isomorphismus, welche zwischen den Fluosalzen des Niobs und denen des Zinks, Titans und Zinns existiren, bestehen auch zwischen diesen letzteren und den oben beschriebenen Fluosalzen des Tantals. In der That hat man, wenn man sich auf die wichtigsten dieser Verbindungen beschränkt, die folgenden beiden Reihen:

$Zr_2Fl_4,3NH_4Fl$	$Sn_2Fl_4,3KFl,HFl$
$Ti_2Fl_4,3NH_4Fl$	$Nb_2O_2Fl_3,3KFl,HFl$
$Si_2Fl_4,3NH_4Fl$	$Ta_2O_2Fl_3,3NH_4Fl,HFl.$
$Nb_2O_2Fl_3,3NH_4Fl$	
$Ta_2O_2Fl_3,3NH_4Fl$	

Diese Analogie zwischen Niob und Tantal setzt sich auch, wie Vf. bald zeigen wird, in deren Verbindungen mit Stickstoff fort. (C. r. **81**. 1266.)

4. Organische Chemie.

E. Wagner und **A. Saytzeff**, Ueber die *Verwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol*. Dieser Uebergang wird hervorgerufen durch Abscheidung des Amylens aus dem Jodanhydrid des Diäthylcarbinols und die darauf folgende Vereinigung des so erhaltenen Amylens mit Jodwasserstoff, wobei man das Jodanhydrid des Methylpropylcarbi-

nols erhält. Die Vff. vergleichen die Derivate dieser Alkohole, die in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit aufweisen, u. ebenso verhalten sich die Oxydationsproducte derselben. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1682.)

E. Wagner, Ueber *secundären Butylalkohol*. Derselbe entsteht bei der Reaction von Zinkäthyl auf das Anhydrid der Essigsäure. Er ist das Methyläthylcarbinol und wird bei der Reaction eine günstige Ausbeute erhalten. Die Bildung von Acetal konnte dabei nicht beobachtet werden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1683.)

A. Lebedeff, Ueber die *synthetische Pyroweinsäure* Simpson's. Eine sorgfältige Untersuchung der Salze und Derivate dieser Säure ergiebt die vollständige Identität derselben mit der durch Destillation der Weinsäure erhaltenen Pyroweinsäure. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1683.)

E. Fischer, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1641.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die Einwirkung *von Chlor auf Acetanilid in Eisessig*. Hierbei bilden sich $C_6H_3Cl_2(C_2H_3O.NH)$ und $C_6H_2Cl_3(C_2H_3ONH)$. Die erste Verbindung schmilzt bei 143°, die zweite bei 204°. Die Trichlorverbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Chloracetyl auf Trichloranilin (Schmelzp. 77,5, Siedep. 260°). Trichloranilin giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol $C_6H_2Cl_3$, dessen Schmelzpunkt bei 63,5° und dessen Siedepunkt bei 208,5° liegt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1684.)

Ch. T. Kingzett, Ueber die *Oxydation ätherischer Oele* (Terpene und Cymol). (Chem. N. **32**. 138.)

J. Riban, Ueber die *isomeren Kohlenwasserstoffe der Terebenreihe*. Forts. und Schluss. (Ann. Chim. Phys. [5] **6**. 215. 353. 473.)

E. Durrwell, *Darstellung von Dinitronaphtalin*. Das Dinitronaphtalin, durch Kochen von Naphtalin mit rauchender Salpetersäure dargestellt, enthält immer viel Mononitronaphtalin, welches man durch Alkohol entfernen muss. Wenn man die Dämpfe der kochenden Salpetersäure über einem Gemenge von Naphtalin u. gestossenem Glase destillirt, so ist die Reaction vollständig. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 450.)

O. Hausamann, Ueber die *β-Naphtoesäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1505.)

C. Senhofer, Ueber *neue Naphtalinderivate*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1486; C.-Bl. 1875. 740.)

P. T. Cleve, Ueber die *Nitronaphtalinsulphosäuren* und deren Derivate. Vf. hat ein näheres Studium derselben unternommen u. zugleich die Producte dargestellt, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf *α-* und *β-*Naphtalinsulphosäure erhält. Ferner hat er die letzteren in die entsprechenden Dioxynaphtaline u. Dicarbonsäuren umgewandelt. Es ergab sich, dass zwei isomere Nitronaphtalinsulphosäuren existiren, nämlich eine *α-*Säure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphtalin u. durch Einwirkung von Salpetersäure auf *α-*Naphtalinsulphosäure entsteht; und eine *β-*Säure, die man durch Einwirkung von Salpetersäure auf *β-*Naphtalinsulphosäure erhält. Ferner existiren drei Amidonaphtalinsulphosäuren: Die *α-* und *β-*Säure entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrosäuren, die *γ-*Säure oder *Naphthionsäure* wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylamin erhalten. Endlich hat Vf. die *α-* und *γ-*Säure in die entsprechenden zweiatomigen Phenole, d. h. in das *α-* und *γ-Dioxynaphtalin* umgewandelt. Er beschreibt die Darstellung aller dieser Producte und einer Reihe von Salzen der genannten Säuren eingehend und ergeht sich schliesslich in Erwägungen über die Constitution des Dioxynaphtalins. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 506.)

Fr. Schardinger, Ueber *Nitroderivate des Anthraflavons*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1487; C.Bl. 1875. 740.)

O. Widman, *Bildung von Alizarin durch Reduction von Rufigallussäure*. Wenn man Rufigallussäure mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, so entsteht eine violette Lösung. Durch Sättigung derselben mit Salzsäure erhält man einen Niederschlag, welchen man wäscht und in Kalilauge auflöst. Auf Zusatz von Chlorbarium erhält man wiederum einen Niederschlag, den man durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Man löst den unlöslichen Rückstand in Methylalkohol oder Essigsäure, verdampft die Lösung zur Trockene und erhitzt den Rückstand auf 250°, worauf ein Sublimat von schön orangerothen, stark glänzenden Krystallnadeln entsteht. Die Analyse ergab annähernd die Formel des Alizarins. Die Reactionen dagegen stimmen genau mit letzterem überein. Diese Bildung des Alizarins aus Rufigallussäure zeigt an, dass diese, wie schon Jaffé geschlossen hat, als Hexaoxyanthrachinon $C_{12}H_2<^{(CO)_2}_{(OH)_6}$ zu betrachten ist. Hieraus erklärt sich auch leicht die Bildung des Alizarins in der Pflanze. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **24**. 359.)

Jul. Löwe, Ueber *Phloridzin* und *Phloretin*. Das Phloridzin, dessen Spaltung durch Säuren man durch die Gleichung

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

ausdrückt, spaltet sich, wie Vf. zeigt, ebenso auch ohne Anwendung von Säure durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 108—110°. Auch diese Spaltung würde

sich durch obige Gleichung repräsentiren lassen. Dagegen steht die nachfolgende Beobachtung mit ihr minder im Einklange. Erhitzt man nämlich festes neben Schwefelsäure getrocknetes Phloridzin längere Zeit bis auf 130° C. im Luftbade und laugt die feste geschmolzene Masse mit kaltem Wasser aus, so enthält die Lösung nach dem Verdampfen einen weichen krystallisirbaren Körper, der alle Eigenschaften des bei gleicher Temperatur erhitzten Traubenzuckers hat und ebenso wie dieser die alkalische Glycerin-Kupferlösung schon in der Kälte reducirt, eine Eigenschaft, welche dem Phloridzin kaum beim Erhitzen zukommt. Als Rückstand der Extraction bleibt eine selbst in kochendem Wasser fast unlösliche Substanz, welche durch ihr Verhalten in nächster Beziehung zum Phloretin steht. Findet hier durch die Temperatur von 130° C. die gleiche Spaltung des Phloridzins Statt, so kann die für das Phloridzin aufgestellte Formel $C_{21}H_{24}O_{10}$ unmöglich richtig sein, denn diese erfordert zur Spaltung die Aufnahme von 1 Mol. Wasser, während die Zerlegung auf trockenem Wege nur durch die Temperatur auch ohne letzteres erfolgt und zur Deutung unbedingt einen anderen Formel-Ausdruck verlangt. Es erschien dem Vf. somit wichtig, die Versuche über die Zusammensetzung des Phloridzins aufzunehmen und eine Formel aufzustellen, welche sich allen Thatsachen ungezwungen anschliesst. Mehrere Analysen mit einem aus Wasser umkrystallisirten und neben Schwefelsäure mehrere Wochen lang getrockneten Phloridzin ergaben Zahlen, welche sich gut durch die Formel $C_{33}H_{30}O_{14}$ ausdrücken lassen. Durch Erhitzen im Luftbade auf 100—105° gab dieses Phloridzin unter Schmelzen Wasser aus und der Gewichtsverlust betrug 6,793 p. c. Für den Rückstand berechnet sich dann die Formel $C_{33}H_{26}O_{13}$. Versetzt man eine weingeistige Lösung von Phloridzin mit einer weingeistigen Kalilösung in schwachem Ueberschusse, so entsteht eine weissliche Fällung, welche sich zu einem dunkelgelben Syrup am Boden sammelt. Giesst man nach der Klärung die weingeistige Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Weingeist aus, löst ihn in kaltem Wasser, filtrirt und säuert mit Salzsäure schwach an, so entsteht ein krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher weisser Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen neben Schwefelsäure die Zusammensetzung des unveränderten Phloridzins zeigte. Derselbe gab beim Trocknen auf 100—105° 6,8 p. c. Wasser und hinterliess einen Rückstand, der dem oben erwähnten in seiner Zusammensetzung entsprach. Hieraus folgt, dass die Fällung durch Kali unverändertes Phloridzin war.

Phloretin wurde durch Erhitzen von Phloridzin mit 1-proc. Schwefelsäure dargestellt und bei 110° getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{14}O_6$. Auch das Spaltungsproduct, welches durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 100° erhalten wurde, zeigte dieselbe Zusammensetzung. Das Auftreten von Zucker wurde im letzteren Falle direct nachgewiesen. Erhitzt man neben Schwefelsäure getrocknetes Phloridzin mehrere Tage im Luftbade bis auf 130° C. und laugt darauf die geschmolzene röthliche Masse mit kaltem Wasser aus, so enthält die gelbliche Lösung einen Körper, der alle Eigenschaften des Zuckers hat, während der in Wasser unlösliche Rückstand in naher Beziehung zum Phloretin steht. Bei grösseren Mengen von Phloridzin gelingt es schwer, die Spaltung vollständig durchzuführen, da immer noch Antheile des Phloridzins unzersetzt bleiben, von denen sich kleinere Quantitäten beim unlöslichen Rückstande, andere in der Auflösung des Zuckers befinden. Der Rückstand ist mit kochendem Wasser leichter davon zu befreien, da auch hierin derselbe dem Phloretin gleicht, nämlich sich kaum in kochendem Wasser aufzulösen. Von Weingeist wird er nach solcher Behandlung leicht zur gelben Lösung aufgenommen, die bei grösserem Zusatze von Wasser denselben nach längerem Stehen in weissen, theils krystallinischen theils amorphen Körnern ausscheidet. Durch die Analyse wurden dieselben als Phloretin erkannt.

Der allgemeine Charakter der Glykoside ist, dass sie sich nur durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten, gewöhnlich unter Wasseraufnahme, in Zucker und andere Stoffe spalten. Das Phloridzin zeigt hierbei einen wesentlichen Unterschied, es wird nach Rochleder durch Emulsin nicht zerlegt, spaltet sich ohne Gegenwart von Säuren und Alkalien und ohne Wasseraufnahme in Zucker und Phloretin. Geht man dabei von der aufgestellten Formel des neben Schwefelsäure getrockneten Phloridzins aus, so liesse sich die Spaltung in folgender Weise ausdrücken:

$$\underset{\text{Phloridzin.}}{C_{33}H_{30}O_{14}-2(H_2O)} = \underset{\text{Phloretin.}}{C_{17}H_{14}O_6} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das bei 105° C. getrocknete und geschmolzene Phloridzin würde dann die Spaltung ohne Austritt von Wasser ergeben, nämlich:

$$C_{33}H_{30}O_{13} = C_{17}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Es war nun weiter festzustellen, in welcher Gewichtsmenge die Bildung von Zucker und Phloretin bei der Spaltung des Phloridzins erfolgt, um auch aus diesem Versuche die Annäherung an die Formel bemessen zu können, denn 100 Thle. neben Schwefelsäure getrockneten Phloridzins verlangen nach der Formel 59,25 Phloretin, 33,96 Zucker und 6,79 Wasser. Man fand im Mittel von drei Versuchen 57,5 Phloretin und 36,7 Zucker. Nach

Hlasiwetz zerfällt das Phloretin beim Kochen mit starken Basen in Phloretinsäure und Phloroglucin, welche Spaltung man ausdrückt durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Phloretin.}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Es drängt sich nun die Frage auf, wie sich dieser Vorgang nach der vom Vf. aufgestellten Formel über das Phloretin wohl ausdrücken liesse, um mit den erlangten analytischen Resultaten einigermaassen im Einklang zu stehen. Giebt man der Phloretinsäure die Formel $C_{11}H_{10}O_4$, so würde sich die Spaltung durch die nachstehende Gleichung vorstellen lassen:

$$\underset{\text{Phloretin.}}{C_{17}H_{14}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_{11}H_{10}O_4} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}.$$

Die Phloretinsäure von der Formel $C_{11}H_{10}O_4$ verlangt 64,08 C und 4,86 H; Hlasiwetz fand 63,93 C und 6,25 H. Vf. erklärt diese Abweichung für nicht erheblich genug, um gerade die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ für unwahrscheinlich zu halten; allein weniger günstige Uebereinstimmung zeigen die nach dieser Formel berechneten Salze mit den von Hlasiwetz gefundenen Resultaten. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 28.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. A. von Hartsen, Untersuchungen über *Eucalyptus globulus*. (C. r. **81**. 1248.)

J. P. Dahlem, Die chemische Ursache der *Umsetzung der Stärke in Zucker, des Zuckers in Alkohol* etc. bei Anwesenheit von Pilzorganismen. Vf. stellt eine neue Theorie der Gährung u. analoger Processe auf, nach welcher die Hefe u. andere Gährungsorganismen die Fähigkeit haben sollen, Sauerstoff aufzunehmen und damit Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; dieses bewirkt dann die sogen. fermentativen Zersetzungen. Den Uebergang von Stärke in Dextrin und Zucker stellt Vf. beispielsweise durch folgende Formel dar:

$$2(C_6H_{10}O_5) + H_2O_2 + O_2 = C_6H_{10}H_5 + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O.$$

Für die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in den Fermenten führt Vf. eine Reihe von Reactionen an. (Med. C.-Bl. 1875. 943.)

v. Gorup-Besanez, Weitere Beobachtungen über *diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1510.)

Cl. Bernard, Kritische Bemerkungen über die *Theorie der Zuckerbildung in den Gewächsen* und besonders in der Zuckerrübe. (C. r. **81**. 1231.)

Hénocque, Bemerkungen zu den von Husson (1875. 694) angegebenen *Reactionen des Hämoglobins* und seiner Derivate in gerichtlich-medicinischer Hinsicht. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 329.)

G. v. Liebig, Ueber die *Sauerstoffaufnahme in den Lungen* bei gewöhnlichem und erhöhtem Luftdruck. Arbeiter, welche in Luftkammern unter erhöhtem Drucke zu arbeiten genöthigt sind (beim Brückenbau etc.), sollen sich durch ein erhöhtes allgemeines Wohlbefinden und hellrotes Venenblut auszeichnen. Vf. hat sich die Frage vorgelegt, ob diese Wirkungen von einer vermehrten Sauerstoffaufnahme abhängen u. diese direct untersucht. Die Versuchseinrichtung war derart, dass die betreffenden Personen längere Zeit durch eine Gasuhr athmeten, welche die Menge der Exspirationsluft innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes anzeigte; ein Theil der Luft wurde aufgefangen und Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff darin bestimmt. Da man annehmen kann, dass der Stickstoff der Luft vollständig in der Exspirationsluft wiedererscheint, so kann man aus der Menge des Stickstoffes in der Expirationsluft den dazu gehörigen Sauerstoff aus der constanten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft berechnen; das, was an dieser Grösse in der Expirationsluft fehlt, ist vom Körper zurückgehalten werden. Die Bestimmung der Kohlensäure geschah durch Absorption mit Kalilauge, des Sauerstoffes durch Pyrogallussäure. Eigenthümlich ist an dem Verfahren, dass die Gase nicht gemessen, sondern bei 0° durch Druckdifferenz auf dasselbe Volumen gebracht wurden. Die Grösse des dazu erforderlichen Druckes ist der messende Factor. Die Methode ist durch zahlreiche Controlversuche geprüft, die sehr gute Resultate gaben.

Eine Versuchsreihe ist an einem 39jährigen gesunden Arbeiter von 59 Kilo Gewicht angestellt. Der Ueberdruck betrug 32 Cmtr. Quecksilber. Für die Zusammensetzung der Exspirationsluft ergaben sich im Mittel aus zahlreichen Beobachtungen folgende Werthe:

	N	O	CO_2
bei gewöhnlichem Drucke	80,027	16,403	3,57
bei erhöhtem Drucke	79,937	17,424	2,639.

Der geringe Gehalt an Kohlensäure u. der grössere an Sauerstoff bei erhöhtem Drucke rührt davon her, dass bei gleicher Tiefe der Athemzüge weit grössere Mengen Luft aufgenommen werden, wenn dieselbe verdichtet ist. Allerdings wird nicht ganz das gleiche

Volumen eingeathmet wie bei gewöhnlichem Drucke. Für 15 Minuten der Athmung ergaben sich im Mittel folgende Werthe:

	eingeathmet	aufgenommen O in Grm.	ausgeathmet CO_2 in Grm.
gewöhnlicher Druck	118 Liter	7,058	7,132,
erhöhter Druck	110 Liter	7,481	7,197.

Die Sauerstoffaufnahme hat also bei erhöhtem Drucke zugenommen, die Kohlensäure-Ausscheidung ist ziemlich unverändert geblieben. Das Verhältniss des aufgenommenen Sauerstoffes zu dem in der Kohlensäure wiedererscheinenden war bei gewöhnlichem Drucke = 100 : 73, bei erhöhtem 100 : 70. Die Athmung wird unter erhöhtem Drucke regelmässiger: während die Zahl der Athemzüge bei gewöhnlichem Drucke 14,1—19,6 in der Minute betrug, schwankte sie bei erhöhtem zwischen 15,0 und 16,5. Das Volumen der Exspirationsluft in 15 Minuten betrug im ersten Falle 103,2—129,6 Liter, im zweiten 102,9—118,5. Da das arterielle Blut nahezu mit Sauerstoff gesättigt ist, wird eine wesentliche Erhöhung des Sauerstoffgehaltes unter erhöhtem Drucke nicht Statt finden (P. Bert beobachtete bei 3 Atmosphären Druck nur eine Zunahme des Sauerstoffes von 7 p. c. im arteriellen Blute), diese vielmehr hauptsächlich das venöse Blut betreffen. (Med. C.-Bl. 1875. 936.)

7. Analytische Chemie.

H. Uelsmann, *Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Eisenerzen.* Vf. giebt die schon seit Jahren im Laboratorium der vereinigten Königs- und Laurahütte erprobten und praktisch angewendeten Modificationen meist schon bekannter analytischer Methoden. (Pol. J. 218. 492.)

M. Kretschy, Können die indirecten Methoden der *Alkalienbestimmung* sich gegenseitig controliren oder zur Controle der directen Methoden verwendet werden? Vf. hat diese Frage durch eine Reihe von Versuchen zu beantworten gesucht u. folgende Resultate erhalten. 1. Die indirecten Methoden der Kalibestimmung neben Natron sind unverlässlich, sobald über die Reinheit des Salzgemenges kein Aufschluss vorliegt. Ist die Reinheit ermittelt, so giebt die Chlormethode die genauesten Resultate, die Salzmengen mögen gegeneinander gross oder klein sein. Die Schwefelsäuremethoden sind auch dann noch unverlässlich: die Methode der Sulphatüberführung der Chloride deshalb, weil sie den Operationsfehler mit 21,5 multiplicirt; die Methode durch Schwefelsäurebestimmung aber darum, weil, wenn Kalisalz in grösserer Menge vorhanden ist, der Operationsfehler unsicher und gross wird. — 2. Die Mengenverhältnisse beider Alkalisalze bedingen bei der Chlormethode und bei der durch Sulphatüberführung der Chloride keinen höheren Fehler als den, der durch die Variationen der Atomgewichtswerthe verursacht wird. Bei der Methode durch Schwefelsäurebestimmung wird (wie es scheint nebst der absoluten Menge) das Mengenverhältniss beider Alkalisalze von bestimmendem Einflusse. Bei 15- bis 20fachem Ueberwiegen des Natronsalzes wird der schwefelsaure Baryt nur um wenige Zehntelmilligramme verfehlt, wo hingegen das Kalisalz dem Natronsalze nahe gleichkommt oder überwiegt, beträgt der Ausfall an schwefelsaurem Baryt Milligramme (über 4). — 3. Die indirecten Methoden sind weder bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit gleichwerthig, noch umgehen sie den Summenfehler, sie können sich also gegenseitig nicht zur Controle dienen. — 4. Wird die Chlormethode für sich allein angewendet, so muss der Beweis für die Reinheit des Alkaligemenges ziffermässig sein; dagegen kann sie, wenn Kali direct bestimmt ist, einen empfindlichen Indicator für die Reinheit des Alkaligemenges abgeben, und dies ist ihr vornehmster Dienst bei der Kalibestimmung neben Natron. — 5. Chlorkalium lässt sich bei Mengen zwischen 0,003 und 0,120 Grm. mittels Platinchlorids genau, und sehr genau bestimmen, wenn das $KPtCl_3$ reducirt und das KCl des wässerigen Auszuges direct gewogen wird. — 6. Diese genaue Ziffer für KCl ermöglicht in Verbindung mit der Chlormethode auch die Ziffer für Chlornatrium mit beglaubigter Genauigkeit zu bestimmen, wenn Spuren von Verunreinigungen vorliegen — 7. Sind Magnesiaspuren als Verunreinigung zu erwarten, so ist das Chloralkaliengemenge vor der Chlorbestimmung durch eine Stunde und länger bei dunkler Rothgluth zu erhalten, damit der Widerstand, den anwesendes Chlorkalium der Zersetzung des Chlormagnesiums entgegenstellt, so gebrochen werde, dass vom Chlormagnesium kein mit der Wage nachzuweisender Rest von Chlor zurückbleibe. — 8. Chlormagnesium für sich erhitzt verwandelt sich in Magnesiumoxyd, das immer noch eine Chlorreaction, wenn auch keine wägbare Menge von Chlorsilber giebt. Die Chlormagnesiumspur neben Chlornatrium und Chlorkalium wird durch Erhitzen in eine constante Verbindung übergeführt, welche bei der controlirenden Bestimmung ziffermässig u. mit grosser Schärfe wieder gefunden wird. (Ztschr. anal. Chem. 15. 37.)

C. Kern, Ueber eine *empfindliche Reaction auf Gold.* Durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chlorgoldchlornatrium erhält man einen orangefarbenen Niederschlag, der sich bei geringem Erwärmen ausscheidet. (Ber. Chem. Ges. 8. 1684.)

Fischer und **Jul. Müller**, Wie lange lässt sich der behufs Vergiftung genossene *Phosphor* in der Leiche nachweisen? Die Vff. stellten Versuche mit Meerschweinchen an, welche sie mit Phosphor vergifteten, in die Erde legten und nach mehreren (4, 8 und 12) Wochen wieder ausgruben. Bei den beiden ersten Versuchen fand man noch unoxydirten Phosphor; beim letzten indess nicht mehr, dafür aber phosphorige Säure. Bei einem vierten Versuche endlich wurde die Leiche nach 15 Wochen ausgegraben und hier fand man nur noch Phosphorsäure vor. Diese Versuche sind nun zwar mit den bei Menschen vorkommenden Phosphorvergiftungen nicht völlig in Einklang zu stellen, da erstens der Tod bei den Thieren ohne jedes Erbrechen erfolgte, die gegebene Phosphormenge an sich schon eine bedeutende war und endlich auch das dicht behaarte Fell der Meerschweinchen der Luft einen grösseren Widerstand bietet als die Haut; so beweisen sie doch immerhin, dass der Phosphor längere Zeit unoxydirt sich in der Leiche erhält, als man bei der grossen Oxydationsfähigkeit desselben erwarten könnte. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 57.)

V. Wartha, Bemerkungen zu C. Neubauer's Abhandlung: Ueber die *Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine*, C.-Bl. 1875. 790. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1516.)

Ueber die Erzeugung von Anilinschwarz mittels der Vanadinsalze und über die Theorie der Bildung dieses Farbstoffes,

von

Ant. Guyard (Hugo Tamm).

Wenn man in ein normales Gemenge zur Bildung von Anilinschwarz, bestehend aus 100 Grm. Wasser, 8 Grm. salzsaurem Anilin und 3,5—4 Grm. chlorsaurem Kalium oder Natrium, etwa 1 Cgrm. Vanadinchlorür oder vanadinsaures Ammonium bringt, so färbt sich die Flüssigkeit nach wenig Augenblicken dunkel und es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von Anilinschwarz. Nach etwa 48 Stdn. hat sich die Flüssigkeit in einen dicken Schlamm verwandelt, welcher fast die ganze Menge Anilinschwarz, die bei dieser Reaction überhaupt entstehen kann, enthält. Die Reaction ist so empfindlich, dass ein Theil Vanadinchlorür leicht 1000 Thle. Anilinchlorhydrat in Anilinschwarz verwandeln kann und dass man in der Praxis zur Umwandlung von 500 Thln. Anilinsalz in Anilinschwarz nicht mehr als 1 Thl. Vanadinchlorür oder vanadsaures Ammoniak anzuwenden braucht. Diese Entdeckung giebt die Möglichkeit an die Hand, durch Anilinschwarz mit gleicher Leichtigkeit zu färben und zu drucken, und nichts kommt der Schönheit und Gleichmässigkeit der so erhaltenen Farben gleich.

Besonderes Interesse knüpft sich aber an die Reaction in theoretischer Hinsicht. Offenbar gehört sie zu den elegantesten der Chemie, und Vf. meint ihren Verlauf nicht besser charakterisiren zu können, als wenn er das Vanadin den „flüssigen Funken nennt, welcher die Verbrennung der flüssigen Mischung des Anilinsalzes u. Chlorates bewirkt." Man erzeugt das Anilinschwarz durch einen einzigen Tropfen Vanadinsalz, wie man eine Feuersbrunst anlegt mittels eines Zündhölzchens.

Die Fähigkeit des Vanadins, Anilinschwarz zu erzeugen, ist mehr als tausend Mal so gross als die des Kupfers, und wenn man die Eigenschaften des Vanadins erwägt, so lässt sich die Ursache hiervon leicht einsehen: Es giebt kein Metall, welches leichter aus seiner niedrigsten Oxydationsstufe in die höchste übergeht und umgekehrt. Wenn man Vanadinsäure in Salzsäure löst, so entsteht Vanadinchlorür, und wenn man letzteres an freier Luft eindampft, so verwandelt es sich wieder zum Theil in Vanadinsäure. Bringt man Vanadinchlorür mit chlorsaurem Kali zusammen, so wird letzteres unter Entwickelung von Chlor zersetzt u. es entsteht Vanadinsäure; wenn man umgekehrt ein alkalisches Vanadat mit Anilinchlorhydrat mischt, so wird ersteres sofort reducirt. Hieraus erklärt sich leicht die prompte Entstehung des Anilinschwarzes in dem genannten Gemenge. Denn indem die Vanadinverbindung gleichzeitig mit dem oxydirenden Kaliumchlorat und dem reducirenden organischen

Salze in Berührung kommt, wird es momentan reducirt und gleich darauf wieder oxydirt, und dies dauert so lange fort, als noch eine Spur von Anilin zu oxydiren oder von Chlorat zu reduciren ist.

Ein Metall, welches die Entstehung von Anilinschwarz bewirken soll, muss mindestens zwei auf nassem Wege in einander überzuführende Oxydationsstufen haben. Wenn aber diese Ueberführung nach vorwärts und rückwärts nicht mit gleicher Leichtigkeit geschieht, so ist das Metall zu dem genannten Zwecke trotzdem untauglich. Das Zinn z. B. eignet sich zur Darstellung von Anilinschwarz nicht; denn wenn auch sein Chlorür in Gegenwart von chlorsaurem Kali rasch in das Chlorid übergeht, so wirkt letzteres doch in keiner Weise oxydirend auf das Anilin. Man kann hierdurch nach Belieben die Entstehung von Anilinschwarz verzögern, selbst in einem Bade, welches Vanadin enthält. In der That beginnt der Farbstoff sich nicht früher zu bilden, als bis alles Zinn oxydirt ist; und nachdem das Schwarz entstanden ist, kann man es leicht durch Zusatz einer gewissen Menge von Zinnchlorür beseitigen.

Wenn man ein höheres Oxyd, welches sich leicht zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, mit einem Anilinsalze mischt, so kann man Substanzen, welche dem Anilinschwarz ähnlich sind, ohne Mitwirkung von chlors. Kalium erzeugen; hierher gehören das übermangansaure Kalium, das zweifach chromsaure Kalium und das eisensaure Kalium. Die wolframsauren und molybdänsauren Alkalien aber erweisen sich zur Bildung von Anilinschwarz als ungeeignet. Niedere Oxyde dagegen bedürfen zur Erzeugung von Anilinschwarz die Mitwirkung der Chlorate. Hierher gehören die Oxyde des Cers, des Eisens, des Mangans und bis zu einem gewissen Grade auch die des Nickels, Kobalts u. Chroms. Letztere, welche sich nur schwer oxydiren, sind für sich weniger geeignet, aber bei Gegenwart von nur $^1/_{5000}$ eines Vanadinsalzes tragen sie doch zur Schwarzbildung bei. Die niederen Oxyde des Urans, Wolframs und Molybdäns geben für sich sehr schönes Schwarz, während die höheren Oxyde dieser Metalle gar nicht reagiren. Wenn die Uranoxydsalze, wie Pinkney beobachtet zu haben glaubt, Anilinschwarz erzeugen, so kann dies nach dem Vf. nur daher rühren, dass sie aus einer Blende gewonnen sind, welche Vanadin enthält.

Das Kupfer geht bekanntlich leicht aus einer höheren Oxydationsstufe in die niedere über und umgekehrt, und deshalb eignet es sich nächst dem Vanadin am besten zur Erzeugung von Anilinschwarz. Da die zur Umwandlung des Anilins in Schwarz nöthige Vanadinmenge so ausserordentlich gering zu sein braucht, so folgt, dass das zur Bildung des Farbstoffes so nöthige Metallsalz doch nicht an der Constitution desselben theilnimmt. Das mit Vanadin erzeugte Anilinschwarz ist identisch mit dem durch Kupfer hergestellten und enthält ebenso wenig Vanadin, wie letzteres Kupfer.

Nach Coquillion (C.-Bl. 1875. 660) lässt sich auf elektrolytischem Wege Anilinschwarz erzeugen, und Vf. hat, wie er angiebt, die Bildung des Farbstoffes mit Leichtigkeit hervorgerufen, indem er in ein sehr concentrirtes Lösungsgemisch eines Chlorates und eines Anilinsalzes einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure brachte. Hier ist an der Reaction kein Metall betheiligt; die Salzsäure zersetzt das Chlorat und die frei werdende Chlorsäure wirkt unmittelbar oxydirend auf das Anilin ein; nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit in den charakteristischen Anilinschwarzschlamm umgewandelt. Diese Reaction ist zwar in der Praxis nicht anzuwenden, weil die Stoffe durch die concentrirten Flüssigkeiten leiden würden; aber nichtsdestoweniger ist sie beweisend; bei Anwendung von Vanadin- oder Kupfersalzen bewirken letztere in verdünnten Flüssigkeiten dasselbe, was die Salzäure in conc. Lösungen thut, und man kann daher ohne Zögern den Satz aussprechen: Das Anilinschwarz entsteht durch Einwirkung der Zersetzungsproducte der Chlorsäure auf das Anilin.

Die hier beschriebene Vanadinreaction gestattet nun auch mit Leichtigkeit die

Einwirkung der Zersetzungsproducte der Chlorsäure auf eine Menge anderer organischen Substanzen u. auf die Homologen des Anilins zu studiren. Stärke, Dextrin und Hausenblase verwandeln sich in hellgelb gefärbte Substanzen, die aber nicht als Farbstoffe anzuwenden sind. Campecheholzextract geht unter der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und einem Tropfen der Vanadinsalzlösung in einen gelben Farbstoff über, durch welchen man Seide prachtvoll goldgelb färben kann. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus dem Chlorhydrat des Toluidins (dargestellt aus festem Toluidin) ein neuer Farbstoff, mit welchem man auf Seide eine schöne Broncefarbe mit Kupferreflex erzeugen kann. Alle diese Reactionen werden durch die Einwirkung der Zersetzungsproducte der Chlorsäure hervorgerufen, denn Vf. hat sie sowohl mit Kupfer als auch mit Vanadin bewirkt, nur mit dem Unterschiede, dass man die 1000—1500fache Menge des ersteren von der des letzteren anwenden muss.

Das Vanadinchlortür lässt sich hiernach als ein sehr empfindliches Reagens auf Anilin und letzteres mit chlorsaurem Kalium gemischt umgekehrt als Reagens auf Vanadin benutzen. Man braucht nur mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure die Substanz, in der man Anilin vermuthet, einzudampfen, dann etwas chlors. Kalium und einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Vanadinchlortür hinzuzufügen, um die Entstehung von Anilinschwarz zu bewirken. Umgekehrt wird man Vanadin leicht nachweisen können, wenn man die fragliche Flüssigkeit, nachdem sie concentrirt ist, mit Salzsäure schwach ansäuert u. mit einem Gemenge von Anilin und chlors. Kalium versetzt.

Eine eingehendere Untersuchung über das Anilinschwarz führt den Vf. zu folgenden Resultaten:

1. Das Anilinschwarz ist nichts anderes als ein Anhydrid des Emeraldins.

2. Eine hohe Temperatur in den Oxydationsräumen ist nöthig nicht sowohl zur Erzeugung von Emeraldin als vielmehr zur Deshydratation desselben.

3. Das Emeraldin verliert sein Wasser selbst in wässerigen Flüssigkeiten, wenn man dieselben erhitzt; es verhält sich hier ähnlich wie das blaue Kupferoxydhydrat, welches schon beim Erhitzen in Wasser in schwarzes Anhydrid übergeht.

4. Der wesentliche Charakter des Anilinschwarzhydrates oder Emeraldins besteht darin, dass es durch gelbes Schwefelammonium vollständig gelöst und zerstört wird.

5. Der wesentliche Charakter des wasserfreien Emeraldins oder Anilinschwarzes besteht darin, dass es durch Schwefelammonium nur sehr unbedeutend angegriffen wird.

Die vorstehenden Angaben beziehen sich nur auf Anilinschwarz, welches aus chemisch reinem Anilin erzeugt worden ist.

6. Die schwarzen Farbstoffe, welche man aus dem käuflichen Anilin erhält, bestehen aus Emeraldin, Moveïn, Violanilin etc.

7. Durch eine vollständige Oxydation der käuflichen Aniline verwandelt sich das Anilin vorwiegend in Emeraldin, und das Toluidin in einen Broncefarbstoff, das Moveïn u. das Violanilin verschwinden fast vollständig, und das Emeraldin, welches unlöslich in Säuren und in Alkoholen ist, lässt sich von dem Broncefarbstoffe des Toluidins, welcher in beiden löslich ist, leicht trennen.

8. Mittels der letzteren Reaction lässt sich das Anilin in dem käuflichen Anilin bestimmen, indem man es als Emeraldin niederschlägt, dieses in Schwarz verwandelt und wägt.

9. Das reine Anilinschwarz ist, wie erwähnt, wasserfreies Emeraldin, aber in der Praxis giebt es so viel Anilinschwarze, als es Gemenge von Anilin und dessen Homologen giebt.

10. Die flüssigen Toluidine des Handels verhalten sich wie Gemenge von Anilin und krystallisirtem Toluidin und geben mit chlorsaurem Kalium und Vanadinsalz Gemenge von Emeraldin und Toluidinbronce.

Vorstehendes sind nur die Resultate einer grösseren Untersuchung, welche Vf. in nächster Zeit zu veröffentlichen gedenkt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 25. 58.)

Kleine Mittheilungen.

Verfahren, um verdorbenes Albumin mittels Pepsin zu regeneriren, von J. Wagner und G. Witz. Die Anwendung des Albumins als Fixations- und zugleich Verdickungsmittel für eine Anzahl wichtiger Farben auf Baumwolle beruht, wie als bekannt angenommen werden darf, auf der Eigenschaft der wässerigen Albuminlösung, beim Erhitzen das Albumin in unlöslicher Form auszuscheiden. Lösliche und unlösliche Farbstoffe werden der kalten Lösung einverleibt, in dieser Verdickung auf das Baumwollgewebe gedruckt und die bedruckten Stoffe der Einwirkung von heissen Wasserdämpfen ausgesetzt. Hier im Dampfkasten geht das Albumin in eine unlösliche Modification über und bildet auf der Gewebsfaser eine Art Firniss, der fest u. elastisch an derselben haftet und so die Farbstoffe mechanisch mit ihr verbindet. Die Verbindung ist eine um so festere, solidere, je zusammenhängender und homogener die Schichte ist, welche das unlöslich gewordene Albumin auf dem Stoffe bildet. Deshalb hat die Incorporirung ungelöster Farbstoffe in eine Albuminlösung ihre bestimmte Grenze, deshalb eignet sich das wasserlösliche Anilinviolett besser für den Albumindruck als sein Vorgänger, das weingeistlösliche Violet, dessen Lösungsmittel die Eigenschaft hat, das Eiweiss schon in der Kälte aus seiner Lösung auszuscheiden. Deshalb ist auch, wie G. Witz treffend bemerkt (Bulletin de Rouen, 1875. 203) jede Beimischung von fetten Körpern oder, um den Preis der Albuminfarben billiger zu stellen, von Gummi, Dextrin etc. als eine die Solidität und die Reinheit der Farbe beeinträchtigende Zuthat zu verwerfen; deshalb endlich ist auch darauf zu sehen, dass nur ein solches Albumin in Anwendung komme, welches, vollkommen löslich, keinerlei Beimengung einer unlöslichen Modification des Albumins enthält.

Eieralbumin sowohl als Blutalbumin gehen ganz oder theilweise in unlösliche Form über, wenn bei ihrer Darstellung die Temperatur des Trockenzimmers 35° überschritten hat, oder wenn dieselben beim Aufbewahren im Magazine der Sonne ausgesetzt sind, oder wenn sie überhaupt zu lange auf Lager liegen. Der Schaden, welcher hieraus den Druckereien erwachsen ist und immer noch erwächst, ist ein nicht unbeträchtlicher, und hat man bisher vergeblich nach einem Verfahren gesucht, nach welchem das auf die eine oder die andere Weise unlöslich, d. h. unbrauchbar gewordene Albumin durch Ueberführung in die lösliche Form wieder für die Fabrication gewonnen, regenerirt werden könnte.

Verdünnte kohlensaure oder kaustische Alkalien sind zwar im Stande, ein solches Albumin wieder in Lösung zu bringen, aber der erhaltenen Flüssigkeit fehlt das charakteristische Merkmal, in der Wärme coagulirtes Eiweiss auszuscheiden; die Alkalien alteriren zugleich die Zusammensetzung des Albumins, und indem sie demselben einen Theil seines Schwefelgehaltes entziehen, ist es nicht das Albumin selbst, sondern eine von ihm verschiedene Substanz, welche in der Lösung enthalten ist. Diese Zersetzung durch schwache Alkalien macht sich in der Praxis manchmal auf sehr unangenehme Weise bemerkbar. Wenn das basisch chromsaure Blei nicht vollständig durch Waschen von anhängendem Kalke befreit ist, und es wird in diesem Zustande mit Albumin verdickt aufgedruckt, so hat man nach dem Dämpfen nicht ein feuriges Orange auf der Baumwolle, sondern durch Verunreinigung mit Schwefelblei ein mattes trübes Braun, auch wenn eine ganz frische, vollkommen unverdächtige Albuminlösung zur Verwendung gekommen ist.

Nachdem somit die Alkalien sich als unbrauchbar erwiesen, um aus unlöslich gewordenem Albumin das lösliche wieder herzustellen, so dass es den Zwecken der Druckerei dienen kann, hat J. Wagner mit Erfolg hierfür einen neuen Weg eingeschlagen (Bulletin de Rouen 1875. 205). Er bringt 350 bis 400 Grm. von solchem unbrauchbar gewordenen Albumin in Berührung mit 30 Grm. Kälbermagen, der kalt abgewaschen, in Stückchen von der Grösse eines Quadratcentimeters zerschnitten und in 1 Lit. Wasser vertheilt ist. Das Wasser ist mit 10 Grm. conc. Salzsäure versetzt und hat eine Temperatur von 37,5°. Nach 24 bis 36 stündigem Stehen wird das Ganze durch ein feines Sieb passirt, und der flüssige Theil, mit Ammoniak neutralisirt, stellt eine Albuminlösung vor, welche allen technischen Anforderungen an eine solche entspricht. Wagner hat sein Verfahren im Grossen angewendet und bedeutende Mengen schadhaften Albumins auf diese Weise wieder nutzbar gemacht.

Witz hat diesen interessanten Lösungsprocess, den er als künstliche Verdauung bezeichnet, eingehender studirt und in allen Einzelheiten bestätigt gefunden; nur hat er nicht die Schleimhaut des Kälbermagens, sondern die des Hammelmagens wirken lassen u. auf 1 Lit. angesäuertes Wasser blos 125 Grm. trocknes unlösliches Albumin verwendet. (Nach seiner Angabe ist Schweinsmagen noch wirksamer als Hammelsmagen.) Er digerirt ferner 40 Stdn. lang bei einer Temperatur von 35 bis 40°, wobei etwas mehr als die Hälfte des Albumins in Lösung geht. Der gelöste Theil wird durch ein Sieb von dem ungelösten getrennt und noch einmal mit angesäuertem Wasser in gleicher Weise behandelt, um einen weiteren Theil des Albumins in Lösung überzuführen. Die so gewon-

neue Flüssigkeit ist geruchlos und wenig gefärbt, eine Erscheinung, die namentlich für das Blutalbumin bemerkenswerth ist; sie hat ferner die Eigenschaft, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, beim Kochen, sowie auf Zusatz von Weingeist, zu coaguliren. Versuche, dieselbe für den Ultramarindruck zu verwenden, lieferten nach dem Dämpfen ein reines und sogar in kochender Seifenlösung haltbares Blau.

Und doch giebt es eine Reaction, welche eine solche durch Pepsin regenerirte Albuminlösung von einer gewöhnlichen unterscheidet. Versetzt man die erstere mit Essigsäure, vor oder nach der Neutralisation mit Ammoniak, so trübt sie sich entweder gar nicht oder nur wenig, auf keinen Fall aber gelatinirt sie, auch nicht nach längerem Stehen. Löst man dagegen 1 Thl. gewöhnliches Eieralbumin in 10 Thln. Wasser auf, so dass die Flüssigkeit nach dem Filtriren das spec. Gew. 1,027 zeigt, und versetzt man diese Lösung mit ihrem gleichen oder halben Volum Essigsäure vom spec. Gew. 1,050, so gesteht sie fast augenblicklich zu einer festen durchscheinenden Gallerte, auch wenn der Albuminlösung zuvor etwas Salzsäure zugefügt worden ist.

Es steht hiermit die fast in allen Lehrbüchern enthaltene Angabe in Widerspruch, dass Albuminlösungen durch Essigsäure in keiner Weise gefällt werden; wenigstens kann die Angabe nicht mehr in dieser Allgemeinheit aufrecht erhalten werden. Ebenso soll nach denselben Lehrbüchern die Essigsäure, gleich der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure, ein Lösungsmittel für coagulirtes Albumin sein. Die Versuche von Witz haben auch diese Angabe wenigstens für die Essigsäure, aber für diese unter allen Bedingungen, als unrichtig erwiesen. Er operirte mit ganz schwacher und mit krystallisirter, mit kalter und heisser Säure, er versuchte anhaltend zu kochen oder längere Zeit zu digeriren, nie ist es ihm gelungen, coagulirtes Eiweiss auch nur in geringen Mengen von bedruckten Baumwollgeweben abzulösen.

Hingegen ist wiederum das Pepsin ein sicheres Mittel, um coagulirtes Eiweiss in Lösung zu bringen; es ist für dasselbe in analoger Weise ein Lösungsmittel, wie Diastase für das Stärkemehl des Apprets auf fertiger Baumwollwaare. Wie man Gewebe, welchen bei oder nach dem Appretiren irgend ein Unfall zugestossen ist, durch Digeriren mit Malz von ihrem Appret gänzlich befreien kann, viel gründlicher als durch eine noch so lange Behandlung mit kochendem Wasser, so gelingt es mit Hülfe von Pepsin, die aufgedruckten Albuminfarben, auch wenn sie schon gedämpft sind, vollständig von der Baumwolle zu entfernen. Gerade für die sogen. Ausmachwaare der verschiedenen Albuminartikel hat es bisher an einem radicalen Mittel, dieselben zu retten, gefehlt. Essigsäure ist, wie schon angeführt, vollkommen wirkungslos, auch die Behandlung der bedruckten Stücke mit Alkalien wirkt nur unvollständig; wirksamer ist die Behandlung derselben mit einer lauwarmen Lösung von unterchlorigsaurem Natron, aber leicht und vollständig geht die Ablösung der Albuminfarben vor sich, wenn man die im Drucke oder sonstwie verunglückte Waare in warmes, schwach angesäuertes Wasser legt, dem einige Stücke Schleimhaut des Kälbermagens zugegeben sind. Das Pepsin löst in saurer Lösung das Fixationsmittel, das coagulirte Albumin, auf, und die durch dasselbe fixirten Farbstoffe, wie Chromgrün, Kienruss, Chromgelb, Ultramarin, Ocker etc. fallen hernach beim Waschen und Klopfen der Stücke vollständig herunter.

Das Pepsin ist also im Stande, sowohl durch Kochen coagulirtes Eiweiss, als auch sonst unlöslich gewordenes Albumin zu lösen, aber die beiden Lösungen unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass man im ersten Falle eine durch Erwärmen nicht coagulirbare, für die Zwecke der Druckerei unbrauchbare, im zweiten Falle eine coagulirbare, also eine für Albuminfarben verwendbare Flüssigkeit erhält. Letztere theilt überdies die Eigenschaft mit einer gewöhnlichen Albuminlösung, durch Metaphosphorsäure, sowie durch Essigsäure, Salz- und Salpetersäure gefällt zu werden.

Es geht schon aus den obigen Vorschriften hervor, dass das Pepsin zur Lösung des unlöslichen Albumins wesentlich der Unterstützung der Salzsäure bedarf; es muss aber noch besonders hervorgehoben werden, dass die Anwesenheit einer gewissen Menge dieser Säure eine unerlässliche Bedingung ist, um die Lösung durchzuführen. Witz hat die Rolle, welche die Salzsäure bei diesem Vorgange spielt, genau studirt und gefunden, dass verdünnte Salzsäure, in der Concentration von 4 Thln. wasserfreier Säure auf 1000 Thle. Wasser (entsprechend ungefähr 1 Thle. Salzsäure vom spec. Gew. 1,169 auf 100 Thle. Wasser) für sich allein schon im Stande ist, altes, d. h. unlöslich gewordenes Albumin aufzulösen. Dasselbe quillt in der angesäuerten kalten Flüssigkeit zuerst auf, dann beginnt nach etlichen Tagen eine langsame Lösung, welche bei 38° in drei Tagen sich vollzieht, und man erhält schliesslich eine Flüssigkeit, welche in der Siedehitze coagulirt, und mit welcher sich ebenso befriedigende Druckproben wie mit frischer Eiweisslösung ausführen lassen. In gleicher Weise erhält man nach Bouchardat (Gerhardt, Chim. org. 1856. 4. 432—434) durch Digeriren von Blutfibrin in schwachsaurem Wasser eine Fibrinlösung mit der Eigenschaft, beim Kochen zu coaguliren, eine Beobachtung, welche für die Technik ein besonderes Interesse hat, insofern sie im Zusammenhange steht zu den Versuchen, ein Surrogat für das Eieralbumin zu finden. Wenn hiernach in dem Wagner'schen Verfahren die Wirkung der Salzsäure als Lösungsmittel gegenüber dem Pepsin mehr in den Vordergrund tritt, so dass das letztere fast entbehrlich scheinen könnte, so beweist doch das Verhalten der beiden gegen coagulirtes Eiweiss die energische Mitwirkung des Pepsins auch bei der Lösung des unlöslich gewordenen Albumins. Coagulirtes Eiweiss, unter denselben Verhältnissen mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht, verändert sich zuerst gar nicht, dann quillt es auf, geht aber nicht in Lösung; erst nachdem man einige Stückchen Kälber- oder Hammelmagen zugefügt hat, beginnt die Lösung vor sich gehen, ohne dass man jedoch eine durch

Erwärmen coagulirbare Flüssigkeit erhält. Analog verhält sich wieder gekochtes Fibrin, auch dieses geht nicht als solches, sondern als wesentlich veränderte Substanz in die Lösung über. Und dasselbe widerfährt dem frischen, dem natürlichen Albumin. Dasselbe lässt sich im Wasser auflösen, dem auf 1000 Thle. 4, sogar 6 Thle. wasserfreier Salzsäure zugesetzt sind; die erhaltene Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen immer noch eine dicke feste Gallerte aus. Setzt man gleichzeitig etwas Pepsin zu, so löst sich das Albumin in gleicher Weise auf, aber die resultirende Lösung hat nicht mehr die Fähigkeit zu coaguliren, das Albumin hat die Eigenschaft, durch welche es am besten charakterisirt ist, gänzlich verloren. (Pol. J. 219. 166.)

Einwirkung des Dimethylanilins auf Rosanilin; von R. Nietzki. Die Leichtigkeit, mit welcher die methylirten Producte des Anilins jetzt durch den Handel zu beziehen sind, veranlasste den Vf., Versuche über die Einwirkung derselben auf das Rosanilin anzustellen. Von der bekannten Thatsache ausgehend, dass das Anilin seine Phenylgruppe an das Rosanilin abtritt, und damit unter Ammoniakabspaltung Triphenylrosanilin, das Anilinblau bildet, hoffte er im vorliegenden Falle Farbstoffe zu erhalten, welche neben der Phenylgruppe die betreffende Methylgruppe enthielten. Da ihm das Dimethylanilin in grösserer Quantität und Reinheit zu Gebote stand, stellte er den Versuch zunächst mit diesem an. Das verwendete Material war aus käuflichem Dimethylanilin, wie es gegenwärtig zur Fabrication des Methylviolettes dient, durch sorgfältige fractionirte Destillation abgeschieden, und siedet constant bei 192° C. Ein daraus dargestelltes Platinsalz gab bei der Analyse 39,21 p. c. Platin, während die Formel $((CH_3)_2C_6H_5N)_2PtCl_4$ 30,16 Pt verlangt. Die Eigenschaft, in einer Kältemischung zu erstarren, konnte ferner als Garantie der Reinheit angesehen werden. Vf. erhitzte Rosanilin, und zwar in einem Falle die freie Base, im anderen das essigsaure Salz mit einem grossen Ueberschuss von Methylanilin auf eine Temperatur, welche dem Siedepunkte des letzteren nahe lag. Wie bei der Anilinblaudarstellung machte sich eine starke Ammoniakentwickelung bemerkbar, jedoch traten bald Erscheinungen auf, welche darauf schliessen liessen, dass die Reaction durchaus nicht in dem oben angedeuteten Sinne verlief. Die rothe Farbe der Masse verlor sich nämlich immer mehr, und diese wurde nach und nach fast farblos. Man destillirte jetzt das Dimethylanilin so weit als möglich ab, und verjagte die letzten Spuren desselben mittels Wasserdampfes. Es restirte eine bräunliche, harzartige Masse, welche sich in Säuren leicht löste und durch ein Alkali aus dieser Lösung als ein schmutzig weisser Niederschlag abgeschieden wurde, mithin basische Eigenschaften besass. Versuche, aus der sauren Lösung ein krystallinisches Salz abzuscheiden, schlugen Anfangs fehl, und Vf. musste daher einen anderen Weg zur Reindarstellung des Körpers einschlagen. Die zur Reinigung der meisten Anilinfarbstoffe anwendbare Methode des partiellen Fällens mit Kochsalz erwies sich auch hier als brauchbar, nur mit dem Unterschiede, dass sich in diesem Falle das salzsaure Salz der Base nicht fällen liess, während die Unreinigkeiten sich grösstentheils auf Zusatz von Kochsalz in Form ein schmutzig braunen Niederschlages abschieden. Auf Zusatz eines Alkalis konnte die Base schon in weit grösserer Reinheit erhalten werden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Procedur besass dieselbe eine fast weisse Farbe, und es gelang dem Vf. jetzt auch, das Chlorid krystallisirt zu erhalten. Dasselbe war in Wasser leicht löslich, schied sich daraus jedoch auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in Form kleiner Täfelchen aus. Letztere Eigenschaft sowohl, als die der freien Base sich an der Luft rosenroth zu färben, erinnerte Vf. sofort an das Leukanilin, und Vf. vermuthete Anfangs, es hier mit einem Substitutionsproduct desselben zu thun zu haben, bald jedoch ist er zu der Ueberzeugung gelangt, dass hier weiter nichts als das gewöhnliche Leukanilin vorlag. Eine Analyse der Substanz hat zwar Zahlen ergeben, die immer nur annähernd genannt werden können, doch liegt dieses wohl an der leichten Veränderlichkeit des Körpers, und es ist jedenfalls mehr Werth auf ein Vergleichen seiner Eigenschaften mit denen des auf gewöhnlichem Wege dargestellten Leukanilins zu legen. — Sowohl die fragliche Base, als das aus Rosanilin durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellte Leukanilin zeigten denselben Schmelzpunkt, nämlich 86° C. Durch Oxydationsmittel färbten sich beide durch Bildung von Rosanilin roth. Ausserdem zeigten die Krystallformen der Chloride und Nitrate, so wie des Platindoppelsalzes vollkommene Uebereinstimmung. Das letztere ist durch seine überaus zierlichen Kryställchen, von denen je drei zu einer sternblumenartigen Rosette vereinigt sind, besonders charakteristisch. Bekanntlich entsteht das Leukanilin aus dem Rosanilin bei Einwirkung von reducirenden Agentien, nach Hinzutritt von 2 Atomen Wasserstoff. Im vorliegenden Falle erscheint seine Bildung jedoch vollkommen räthselhaft, besonders da die erhaltene Ausbeute so bedeutend war, dass man es unmöglich als blosses Nebenproduct betrachten konnte. Am wenigsten erklärlich ist die beobachtete Ammoniakentwickelung, doch ist es wohl möglich, dass diese von einer Nebenreaction herrührte. Von Farbenfabrikanten ist dem Vf. übrigens die Beobachtung mitgetheilt, dass eine zu weit gehende Einwirkung des Anilins auf Rosanilin häufig eine völlige Entfärbung des Gemisches zur Folge haben soll. Ebenso ist es bekannt, dass bei der Darstellung des Methylgrüns stets Substitutionsproducte des Leukanilins als Nebenproducte entstehen. In welcher Weise hier die Desoxydation vor sich geht, ist wohl ebenso wenig aufgeklärt, als im vorliegenden Falle. (Arch. Pharm. [3] 8. 41.)

Petrefactenfund in Pribram; von Fr. Posepny. In der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt vom 4. Januar 1876 wurde ein vom Oberbergverwalter J. Babanek eingesandter,

vom Bergakademie-Adjuncten A. Kas am Heiligenberger Schachte bei Pribram gemachter Petrefactenfund vorgelegt, an welchen sich jedenfalls ein grösseres wissenschaftliches Interesse knüpft. Da der Heiligenberger Schacht im Bereiche der Pribramer, bisher als versteinerungsleer angesehenen Sandsteine innerhalb der Azoischen Schichten J. Barrand's gelegen ist, so hätte derselbe überhaupt das erste Vorkommen von Thierresten in diesem Niveau der Silurformation repräsentirt. Nach den Bestimmungen des Bergrathes D. Stur gehört aber das eingesendete Petrefact, ein Trilobitenkopf aus dem Genus Phacops, sowohl seiner Form, als auch dem dasselbe einschliessenden Gesteine nach mit Bestimmtheit der obersilurischen Formation, und zwar dem Konepruser Sandsteine der Etage 2 Barrand's an, und wir stehen somit vor einem neuen geologischen Räthsel. Nach den der Direction der k. k. geologischen Reichsanstalt zugekommenen Mittheilungen finden sich diese Petrefacte in einzelnen, in einer Lettenkluft in einer Nähe der Erzlagerstätte des Heiligenberger Schurfes vorkommenden Kalkmugeln. und man hat es hier somit mit einer Petrefactenführung einer Spaltenausfüllung, und zwar mit einem Falle zu thun, wo in Spalten innerhalb der Gesteine der unteren Silurformation Fragmente obersilurischer Gesteine mit den bezeichnenden Petrefacten vorkommen, welche gegenwärtig in einer Distanz von ungefähr 23 Kmtr. in der Nähe des Dorfes Koneprus anstehend gefunden werden. So lange nicht die Detailverhältnisse dieses interessanten Fundes bekannt werden, bleibt zum Zwecke einer Erklärung nichts Anderes übrig, als Analogien heranzuziehen. Wir haben vor Allem das Vorkommen von Petrefacten in evidenten Spalten von ihrem Vorkommen in Erzlagerstätten überhaupt zu unterscheiden. Nun sind nicht alle Erzlagerstätten Ausfüllungen von Spalten, und nicht immer haben wir von der Natur der Erzlagerstätten, innerhalb welcher Petrefacte gefunden wurden, sowie von den Detailverhältnissen dieser Funde hinreichende Kenntnisse, um diese beiden Fälle gebührend auseinander halten zu können. Wir müssen zuerst von allen jenen Erzlagerstätten abstrahiren, welche durch Metamorphose auflöslicher Gesteine entstanden sind, wie z. B. die in Dolomit und Kalkstein aufgetretenen Galmeilagerstätten. In diesen sind Petrefacten, die aber stets dem Nebengesteine angehören, eine ziemlich häufige Erscheinung und ein werthvoller Beweis der stattgefundenen Metamorphose. Wenn wir nun die Petrefactenfunde von evidenten mit erzigem oder taubem Material ausgefüllten Spalten besonders ins Auge fassen, so verdient besonders das Vorkommen von fossilem Holze hervorgehoben zu werden. So jenes von Joachimsthal aus Basalttuffgängen, ein Fund von 1556, aus 140 Klafter unter der Oberfläche, ein zweiter von 1851, aus 20 Klafter Tiefe stammend. In Verespatak finden sich verkohlte Holzfragmente in verschiedenen Tiefen ziemlich häufig vor, und zwar in den eigenthümlichen „Glamm" genannten Thon- und Sandsteingängen, welche hier den Quarzporphyr durchsetzen. Einige solche Holzfragmente hat Vf. hier in den Jahren 1866 bis 1869 unter Umständen vorgefunden, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass dieses Material unmittelbar nach dem Aufreissen der Spalte eingeschwemmt wurde. Unter analogen Verhältnissen scheinen die auf den Bleigewerken von Chartrehouse und Hutgill Burn in England aufgefundenen fossilen Holzfragmente vorgekommen zu sein, indem sie aus einer an den Erzlagerstätten putzenweise auftretenden, mergligen und sandigen Substanz, den sog. „dowky" stammen. Diese auf den Erzgängen N.-W.-Englands häufig vorkommende Substanz ist es auch, aus welcher zahlreiche Petrefacte gewonnen wurden. Ch. Moore führte seinerzeit 209 Species verschiedener Thierpetrefacte an, welche er aus Erzgängen, und 70 Species, welche er aus tauben Gängen der Erzdistricte N.-W.-Englands erhielt. Diese Petrefacte sollen theilweise dem Nebengesteine, nämlich dem Kohlenkalke, theilweise aber auch fremden Gesteinen der Rhätischen und Lias-Formation angehören u. vorzugsweise aus Meeresbewohnern bestehen, obwohl auch Reste von Land- und Süsswasserthieren repräsentirt erscheinen. Ch. Moore suchte diese Erscheinungen durch die Annahme einer directen Verbindung des Meeres mit den geöffneten Spalten zu erklären, er hielt dafür, dass die Reste dieser das jeweilige Meer bewohnenden Thiere direct in die Spalten eingeschwemmt wurden, ja er ging noch weiter u. schloss aus diesen offenbar unrichtigen Prämissen auf genetische Beziehungen zwischen dem Meerwasser und den Erzlagerstätten. Mehrere Umstände bestärken Vf. aber in der Ansicht, dass diese „dowky" nichts Anderes repräsentiren, als in die unterirdischen Hohlräume eingeschwemmte Reibungs- und Schlämmungsproducte von verschiedenen Gesteinen der Umgebung. Dafür spricht die durchaus abgeriebene, rudimentäre Beschaffenheit dieser Reste, die Mischung von verschiedenen Formationen angehörenden Thierfragmenten, das Zusammenvorkommen von Meeres-, Süsswasser- und Landthieren, die plastische Beschaffenheit der „Dowky"-Substanz etc. Die Petrefacte des Kohlenkalkes liessen sich übrigens auch auf die oben angedeutete Weise als Residuen der Metamorphose des Nebengesteines auffassen. Die Petrefacte der Rhätischen und Liasformation im Medium des Kohlenkalkes bilden offenbar ein Seitenstück zu dem neuen Funde von obersilurischen Petrefacten im Medium untersilurischer Gesteine der Umgegend von Pribram. Die hier innerhalb der Spalte vorgefundenen Gesteinsfragmente sammt den eingeschlossenen Petrefacten stammen gewiss nicht aus der Umgebung der Spalte, sondern dürften auf irgend eine Art, so z. B. durch den Wassertransport aus grösserer Entfernung hergebracht worden sein. (Oest. Ztschr. **24.** 51.)

Ein Farbstoff des Pflanzenreiches; von B. C. Niederstadt. Musa Fehii gehört ebenso wie die Bananen zur Familie der Musaceen und wächst auf der Insel Taiti, besonders auf ihren Anhöhen. Die Früchte dieses Baumes sollen dort ebenso wie die der Bananen genossen werden. In jüngeren Jahren bringen die Bäume, deren man mehrere Species kennt, als Product der Verarbeitung

des Pflanzensaftes, eine gefärbte, syrupdicke, an den Fingern klebende Flüssigkeit hervor. Dieselbe verhält sich gegen Reagenspapier neutral, zeigt in dünnen Schichten eine himbeerrothe, in dicken Schichten eine blauviolette Farbe; nach einiger Zeit verliert sie, wenn sie der Luft ausgesetzt ist, etwas an Farbe u. bedeckt sich mit Schimmel; in ganz gefüllten, wohl verschlossenen Flaschen hält sie sich Monate lang, ohne eine Veränderung zu zeigen, mit Ausnahme, dass sich nach längerem Stehen aus dem Safte eine violette fadenziehende Substanz absetzt, welche in allen ihren Eigenschaften, namentlich auch in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, genau mit dem Kautschuk übereinstimmt. Die vom Kautschuk befreite Flüssigkeit lässt sich mit jeder Menge Alkohol und Wasser vermischen, ohne dass eine Trübung entsteht, und sie zeigt alsdann eine so intensive Färbung, dass man sie mit ihrem fünffachen Volum Wasser verdünnen kann, ohne eine merkbare Farbenabschwächung zu beobachten. Sie hat einen stark adstringirenden Geschmack und giebt mit Leimlösung einen reichlichen Niederschlag, welcher den Farbstoff mit niederreisst, ein Beweis, dass dieser in der Lösung sich in Verbindung mit Gerbsäure befindet. Ganz schwache Alkalilösungen spielen die Farbe der Flüssigkeit ins Grün, ohne einen Niederschlag hervorzurufen, Kalksalze fällen unlösliches Tannat aus, welches ebenfalls den Farbstoff fast ganz mit sich niederreisst. Schwache Säuren bewirken eine noch mehr ins Röthliche spielende Nuancirung der Farblösung. Eisensalze, besonders schwefelsaures Eisenoxyd, verursachen einen schönen blauen Niederschlag, essigsaures Eisen giebt eine mehr schwärzliche, dem gerbsauren Eisen ähnliche Fällung. Zink- u. Kupfersalze färben die Flüssigkeit blau, ohne eine Niederschlag zu erzeugen, dagegen ruft essigsaures Blei einen violetblauen Niederschlag hervor, und Pinksalz sowie Zinnchlorid bilden mit dem in der Lösung enthaltenen Farbstoff einen violetten Farblack von besonders lebhaftem Ton. Organische Basen, z. B. Cinchonin, fällen die gefärbte Flüssigkeit ebenfalls aus. Bringt man den erhaltenen Niederschlag aufs Filter, so läuft das Filtrat mit blauer Farbe ab, ein Beweis, dass die violetrothe Färbung der ursprünglichen Flüssigkeit auf den Gerbstoffgehalt derselben zurückzuführen ist. Verdampft man das Filtrat zur Trockene, so erhält man ein blaues Pulver als Rückstand; versetzt man es mit Alaunlösung, so bildet sich ein dunkelgefärbter, rein blauer Farblack, der im getrockneten Zustande sich aufbewahren lässt, ohne eine Veränderung zu erleiden. Um den neuen Farbstoff auf sein Verhalten gegen Gespinnstfasern zu prüfen, wurde mit der Flüssigkeit in der oben angegebenen Verdünnung von 1 Thl. kautschukfreiem Safte und 5 Thle. Wasser operirt. Sie erzeugte auf alaunirter Baumwolle ein schwaches, ins Graue spielendes Violet, dagegen ein prächtiges Violet auf mit Zinnlösung präparirter Baumwolle. Wird letztere zuerst durch ein Zinnbad, hernach durch eine Eisenbeize genommen und dann gefärbt, so resultirt ein sattes dunkles Braun. Auf Leinwand erzielt man dieselben Töne, nur durchweg heller. Seide, mit Zinnlösung präparirt und hernach durch das Farbbad genommen, erhält eine hellgraue Nüancirung. (Pol. J. 219. 165.)

Gefahrlose Darstellung grosser Mengen von Bromwasserstoffsäure, von Markoe. In ein steinernes Gefäss wird durch einen Trichter eine lange Röhre bis fast auf den Boden geführt, dann in das Gefäss 1 Lit. Wasser und 1 Pfd. Phosphor gethan und schliesslich das Gefäss halb mit Eis gefüllt. Auch der Trichter wird bis zu einem Drittel mit Eis gefüllt und dann durch dieses das vorher gekühlte Brom (ca. 3—4 Pfd.) allmälig in das Gefäss gebracht. Beim Schlusse der Operation wird die Flüssigkeit von dem überschüssigen Phosphor abgegossen u. die Bromwasserstoffsäure durch Destillation von der Phosphorsäure getrennt. (Pharm. Ztg.; Pharm. Ztschr. für Russland 14. 689.)

Technische Notizen.

Ueber Russlands Kohlenlager, von Gregor v. Helmersen. Im europäischen Russland ist zwar, mit Ausnahme des westlichen Theiles von Polen, die eigentliche Steinkohlenformation nirgends bekannt, dennoch fehlt es demselben keineswegs an mächtigen und ausgedehnten Lagern von Steinkohle, Anthracit und Braunkohle in anderen geologischen Formationen. Vf. schildert namentlich folgende kohlenhaltige Gebiete: 1. Im centralen Russland bei Tula, Kaluga und Rjasan. Die Formation des Kohlenkalksteins oder Kulm enthält in einer Flächenausdehnung von ca. 18000 Quardatwerst in der Tiefe von 40—120 Fuss unter der Oberfläche zahlreiche, durch 130 Bohrlöcher und Schächte nachgewiesene Steinkohlenlager. 2. In derselben Formation wurden im Donetzgebiete in seiner westlichen Hälfte bereits 44 bauwürdige Steinkohlen- u. Anthracitlager mit einer Gesammtmächtigkeit von 112 Fuss aufgeschlossen. 3. Am westlichen Abhange des Ural finden sich, wiederum in derselben geologischen Formation, hier aber sowohl unter als über einer durch zahlreiche Producte charakterisirten Kalksteinschicht in sehr grosser Ausdehnung viele sehr gute aber bis jetzt noch nicht so vollständig aufgeschlossene Kohlenlager. Einzelne Parcellen dieser kohlenhaltigen Formation sind auch am Ostabhange des Gebirges bekannt. 4. Am Kaukasus hat Abich in den aufgerichteten Schichten der Juraperiode, welche ihrem Alter nach dem Lias entsprechen dürften, sehr mächtige Steinkohlenlager in einer Längenausdehnung von 12 Werst nach-

gewiesen, die aber noch nicht abgebaut werden. 5. Tertiäre Braunkohlenlager finden sich besonders im Süden und Westen des Reiches. In Cherson werden die 7—14 Fuss mächtigen Flötze bereits an 20 Stellen abgebaut und benutzt. Im Nordwesten des Reiches aber ist zu erwarten, dass die norddeutsche Braunkohlenformation mit ihrem Bernsteingehalt weit nach Kurland herein fortsetzen und künftig ausgebeutet werden könne. (B.- u. Hüttenm. Z. **34**. 158.)

Ueber die Anwendung des Kali- und Natronwasserglases zum Anstriche auf Holz, Mauerwerk und Metallen. Van Baerle und Sponnagel, Besitzer von Wasserglas-Fabriken in Wien, Worms u. Berlin machen der D. Bau-Ztg. über einen Specialartikel, das Farben-Wasserglas, eine Mittheilung etwa folgenden Inhaltes: „Unser Farben-Wasserglas ist in seinen Verhältnissen von Kieselsäure und Alkalien derart hergestellt, dass es nur so viel Gehalt an Alkalien besitzt, als dazu nothwendig ist, die Kieselsäure in aufgeschlossenem Zustande zu erhalten. Wir verabfolgen das Präparat in einer zum Anstriche unmittelbar geeigneten Lösung. Beim Gebrauche dieser Lösung ist es wesentlich, dass die zu streichenden Flächen trocken, frei von Fett, Leim, Rost, Harz sind, weil die Alkalien des Wasserglases mit den genannten Körpern Verbindungen eingehen und letztere in Folge hiervon sich ablösen.

Wesentlich fester und haltbarer wird der Anstrich mit Wasserglas, wenn man dasselbe mit Kalk oder Schwerspath in Verbindung bringt; der sich dann bildende kieselsaure Kalk (bez. Kiesel-Baryt) ist unlöslich, wodurch der Anstrich wetterbeständig wird. Um demselben eine Färbung zu geben, kann man alle reinen mineralischen Farben als Zusatz benutzen, z. B. alle reinen natürlichen und künstlichen Erdfarben, wie Ocker, rothe und grüne Erde etc., Ultramarinblau u. -grün, Zinkweiss und Zinkgrün, Russ etc. — 20—25 p. c. des Volumens der zugesetzten Farben mit Kalkpulver oder Schwerspath gemischt und das Quantum = 24 bis 28 p. c. Wasserglas zugesetzt, reichen hin, um die Farbemasse streichrecht zu machen. Bei dem Preise von 6—7 Mk. pr. Ctr. Natron-Wasserglas und 14—15 Mk. pro Ctr. Kali-Wasserglas kostet das zum Anstriche nothwendige Wasserglas 0,45—0,90 Mk. pro 100 Quadratmtr. Anstrichfläche, wozu der Preis für die gewählte Farbe nebst demjenigen des Kalkpulvers oder Baryts noch hinzutritt. Die sorgfältig gemischte Anstrichmasse muss möglichst dünn aufgetragen werden, da dieselbe, je dünner, desto haltbarer ist. Durch Wiederholung werden die gestrichenen Flächen vollständig gedeckt. Wenn an diesen Flächen sich alkalische Bestandtheile finden, so bildet sich bei Verwendung von Natron-Wasserglas bisweilen ein Ueberschuss von Natron, welcher auskrystallisirt. Besser wird unter solchen Umständen Kali-Wasserglas zur Anwendung gebracht. Vorzüge der Wasserglas-Farben, gegenüber den gebräuchlichen Oel- und Leimfarben sind grössere Billigkeit und Wetterbeständigkeit.

In unserer Fabrik in Worms sind schon seit 1867, in Berlin seit 1870 vielfache Versuche mit Wasserglas-Farben gemacht worden. Wir haben die Wetterseiten mit Kalkmörtel geputzter Neubauten in den verschiedensten Farbentönen bestrichen und dazu Natron-Wasserglas mit ungleichem Alkaligehalte von 24—38° B. benutzt. Die Erdfarben wurden vorher trocken mit 20 p. c. kaust. Kalk und mit einigen Tropfen Wasser benetzt, in Folge davon der Kalk binnen wenigen Stunden zum feinsten Pulver zerfällt; in anderen Fällen wurden die Farben mit Schwerspath gemischt. Die mit Kalk versetzten, unter Anwendung eines ziemlich neutralen, 24proc. Natron-Wasserglases gemengten Farben findet man noch heute, d. i. nach $8^1/_2$ Jahren, trotz Regen und Frost in den unveränderten lebendigen Farben. Die mit Schwerspath behandelten Farben sind bei gleicher Qualität und Stärke des Wasserglases ebenfalls noch sehr schön, nur nicht ganz so lebendig wie jene.

Auf Cämentputz halten die Wasserglas-Farben ebenfalls gut, ebenso auf Gyps; sind letztere ungeschützt gegen Regen, so ist zu beachten, dass die Flächen vor Ausführung des Anstriches mit $^1/_2$ bis 1 gradiger lauwarmer Lösung von Wasserglas mit einem Schwamme abgewaschen u. hierauf mit reinem lauwarmen Wasser abgespült werden müssen. — (Schluss folgt.)

Wasserdichter Firniss für Papier und Gewebe, von J. H. Johnson. Man bereitet eine Metallseife durch Niederschlagen einer Lösung von schwefels. Thonerde, Eisen- oder Kupfervitriol mit einer Lösung von Talg- oder auch Harzseife. Die ausgeschiedene Metallseife wird in einem flüssigen Kohlenwasserstoffe oder in Schwefelkohlenstoff gelöst. (Ind.-Bl. **13**. 6.)

Zur Darstellung schwarzer Schreibtinten. Von C. H. Viedt ist früher eine längere Abhandlung über die Darstellung von Tinten erschienen, von welcher wir seiner Zeit die Quellen angegeben haben (C.-Bl. 1875. 536. 568). Ein Ungenannter hat dagegen bemerkt, dass dieser Aufsatz sehr reich an Irrthümern und Unrichtigkeiten ist, deren wichtigsten er hervorhebt. (Ind.-Z.; Ind.-Bl. **12**. 461.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 9. **Chemisches Central-Blatt.** 1. März 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, sowie systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Neue thermische Untersuchungen über die Bildung organischer Verbindungen: Acetylen, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. A. Grüel, *Elektrische Versuche und Beobachtungen.* (Pogg. Ann. **156**. 482.)

V. v. Lang, Ueber die *Abhängigkeit der Circular-Polarisation des Quarzes von der Temperatur.* (Pogg. Ann. **156**. 422.)

Herm. Vogel, Ueber die *chemische Wirkung des Lichtes auf reines und gefärbtes Bromsilber.* 1. Reines Bromsilber zeigt bei hinreichend langer Exposition und genügender Lichtstärke des Spectrums eine Empfindlichkeit bis ins Ultraroth. Vf. hat Platten erzielt, in denen die Linie *A* deutlich photographirt ist, und ausserdem das Ultraroth auf einer Strecke, die gleich ist der Entfernung der Linien *B A*. Genannte Platten zeigen ein Bild des ganzen sichtbaren Spectrums. Auch Chlorsilber ist bis zur Linie *A* empfindlich, trocknes Bromjodsilber noch darüber hinaus. 2. Zu den früher aufgeführten Farbstoffen, welche die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für denjenigen Theil des Spectrums steigern, den sie absorbiren, gesellt sich noch Methylviolet und Cyanin; letzteres steigert die Empfindlichkeit für Orange ganz ausserordentlich; dagegen gaben Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Pencéelack, Indigotin und Purpurin eine solche günstige Wirkung nicht. Eine theilweise Erklärung dieses abnormen Verhaltens hat Vf. in Ber. Chem. Ges. **8**. 96 gegeben. Specielleres darüber behält er sich noch vor. 3. Die Färbung der Bromsilberschicht, welche er früher ausschliesslich durch Zusatz von Farbe zum Collodion vor der Präparation der Platten bewerkstelligte, lässt sich viel einfacher erzielen, indem man die fertigen Bromsilberplatten mit der alkoholischen Farbstofflösung übergiesst und trocknen lässt. In dieser Manier sind auch Farben verwendbar, welche im Collodion oder im Silberbade durch Wirkung der freien Säure zerstört werden würden, z. B. Cyanin. 4. Eine zu starke Färbung der Schicht ist, wie Vf. bereits früher angab (C.-Bl. 1874. 560) von Nachtheil, indem die zum Theil auf dem Collodion liegende Farbenschicht das Licht zu sehr schwächt, ehe es zu den empfindlichen Bromsilbermolekülen gelangt. Vf. musste daher früher viele Vorversuche machen, um die richtige Intensität der Färbung zu finden. Diesen Uebelstand kann man in sehr einfacher Weise umgehen, wenn man die gefärbten Bromsilberplatten von der Rückseite dem Spectrum exponirt, indem dann die Strahlen durch das Glas gehend zuerst die Bromsilbermoleküle treffen. In dieser Weise lassen sich selbst undurchsichtige oder wenig durchsichtige Farbstoffe auf ihr Verhalten zum Bromsilber prüfen.

Der niedrige Sonnenstand macht selbst bei heiterem Wetter die Fortsetzung dieser Experimente in jetziger Jahreszeit unmöglich. Daher ist es erfreulich, dass Capit. WATERHOUSE in Calcutta, der unter einer günstigeren Sonne arbeitet und dem die Pflanzenwelt der tropischen Regionen ausserdem interessante Farbstoffe liefert, diese Experimente in die Hand genommen hat; seine Untersuchungen haben bereits belangreiche Resultate ergeben. Vgl. Photogr. Mitth. 1875. 196. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1635.)

Rob. Muencke, Ein *Thermo-Regulator für Trockenkasten.* Derselbe wird von WARMBRUNN, QUILITZ u. Co. in Berlin geliefert. (Pol. J. **219**. 72.)

Meidinger beschreibt eine besondere Form seines *galvanischen Elementes*, welche von J. W. Bussemer in Heidelberg nach des Vf's. Angaben seit Jahren schon gefertigt wird und namentlich auf den badischen Eisenbahnlinien in ausschliesslichen Gebrauch gekommen ist. (Pol. Journ. **219**. 63.)

3. Anorganische Chemie.

S. Kern, Ueber das Radical *Ammonium*. Nach Versuchen von Weil soll man durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Mischung von Kalium und einem Ammoniumsalze das Radical Ammonium (Wasserstoffammonium) in Form einer dunkelblauen Flüssigkeit erhalten, welche nur unter höherem Drucke existenzfähig ist. Vf. giebt an, dass diese Mischung reichliche Mengen von Kaliumamid, NH_2K, enthält und dass die blaue Farbe jener Mischung von letzterem herrührt. Die Entstehung desselben würde sich durch die Gleichung $NH_2HCl + 4K + 2NH_3 = 3NH_2K + KCl + 2H_2$ erklären. Das Auftreten von freiem Ammoniak bei der Zersetzung ist eine Folge des Zerfalles des Kaliumamides: $3NH_2K = NK_3 + 2NH_3$. Hiernach ist die Existenz des freien Ammoniums zweifelhaft. (Chem. N. **32**. 152.)

S. E. Phillips, *Atomgewichte der Cermetalle*. (Chem. N. **32**. 176.)

T. Fairley, Ueber ein *neues Uranoxyd*. Wenn man eine Lösung von salpeters. Uran und Wasserstoffsuperoxyd mischt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher gewaschen und bei 100° getrocknet 1 Atom Wasser zurückhält und die Zusammensetzung UO_3,H_2O hat. Man kann die Verbindung als eine Zusammensetzung eines höheren Uranoxydes, UO_3, mit dem Uranoxyd U_2O_3 betrachten. Sie giebt mit Natrium, Kalium und Ammonium Salze. Das Natriumsalz erhält man leicht in Krystallen durch Mischen einer conc. Lösung eines Uransalzes mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd unter Hinzufügung einer Natronlösung, bis der gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat; darauf setzt man Alkohol hinzu, worauf sich das Salz krystallinisch ausscheidet. Durch Wasserstoffsuperoxyd lässt sich das Uran von allen übrigen Metallen trennen, und eine essigsaure Lösung eines Uranoxydsalzes kann zum Titriren von Wasserstoffsuperoxyd und umgekehrt benutzt werden, wobei man Kaliumeisencyanid als Indicator benutzt. (Chem. N. **32**. 219.)

Vidau, Ueber *Kaliumkupfer-* und *Kaliumpalladiumcyanür*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 321.)

M. M. P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen*. Wenn Wismuth im Chlorstrome erhitzt wird, so verbinden sich beide Körper zu einem schön krystallinischen Sublimate von *Wismuthtrichlorid*. Dasselbe schmilzt bei 225—230° u. kann in einem Strome trockner Kohlensäure unverändert destillirt werden. Das Tribromid wird auf ähnliche Weise bereitet; es bildet flache glänzende, gelbe Krystalle, die bei 210—215° schmelzen. Vf. hat die Einwirkung von Wasser und Ammoniak auf das Tribromid untersucht u. macht nähere Angaben über die Resultate, sowie über die Darstellung der Wismuthsäure durch Einwirkung von Chlor auf Wismuthoxyd, Bi_2O_3, welches in einer siedenden Kalilösung vertheilt ist. Dieselbe hat die Zusammensetzung $HBiO_3$, verliert aber bei 120° ihr Wasser u. hinterlässt Wismuthsäureanhydrid, Bi_2O_5. (Chem. N. **32**. 277.)

R. Ackerman, Das *Verhalten des Titans zu Eisen*. (Pol. J. **219**. 86.)

4. Organische Chemie.

M. Kutscheroff, Ueber die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von *Kaliumacetat auf Bromvinyl* (C_2H_3Br, Siedep. 160—170°). Hierbei bilden sich Essigäther und Acetylen. In derselben Weise reagirt trocknes Silberacetat bei 150°. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1684.)

E. Wagner und **A. Saytzeff**, Ueber das *Bromamylen und den Amylglykol* aus dem Diäthylcarbinol. Die Vff. stellten aus dem Diäthylcarbinol Bromamylen dar und daraus das Amylenglykol mit dem Siedepunkte 187,5°. Bei der Oxydation der letzteren Verbindung wurde neben anderen Producten Alphaoxybuttersäure und Ameisensäure erhalten, weshalb für diese beiden Verbindungen folgende Lagerung der Gruppen angenommen werden muss. Für den Amylenglykol $CH_3.CH_2.CH(HO)CH(HO)CH_3$ und folglich für das entsprechende Amylen $CH_3.CH_2.CH.CH.CH_3$. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1682.)

W. Markownikoff, Ueber die *Bildung des Propylenchlorhydrates* durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Propylen. Bei der Oxydation der erhaltenen Verbindung erhielt Vf. entsprechend den früheren Untersuchungen Monochloraceton. Diese Arbeit wurde wieder aufgenommen, da Hascey bei der Oxydation des Propylenchlorhydrates Chlorpropionsäure erhielt. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1683.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber *Di-* und *Trichloranilin*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1655.)

R. Biedermann, Ueber *Oxymerkaptane*. Vf. beschreibt Versuche, durch welche er beabsichtigte, Verbindungen, die neben der Hydroxylgruppe noch die Sulphurylgruppe enthalten, darzustellen. Er gelangte mittels des salzsnuren Amidophenylmerkaptans

($C_6H_4.NH_2.SH$).HCl, durch Einwirkung von Alkalien auf dasselbe zu einem ölartigen basischen Körper, der mit Salpetersäure ein schön krystallisirendes Salz bildet. In die wässerige Lösung desselben wurde salpetrige Säure eingeleitet. Unter Erwärmung und Entwickelung von Stickgas schied sich alsbald ein orangerother amorpher Körper ab. Genau derselbe Körper entstand, wenn das salzs. Amidophenylmerkaptan mit salpetrigs. Silber zersetzt wurde. Dieser Körper kann nun aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Beim Erwärmen zersetzt er sich sehr leicht, wobei nach Schwefelwasserstoff riechende Dämpfe entweichen. Da kein Anhaltepunkt für die Reinheit des Körpers vorhanden war, so konnte die Analyse desselben kein befriedigendes Resultat geben. Der Körper löst sich mit rother Farbe in den Alkalien. Die trocknen rothen Salze zersetzen sich sehr leicht unter Schwarzwerden. Einige Ba-Bestimmungen des orangerothen, in Wasser löslichen Bariumsalzes stimmten am besten mit der Formel $C_6H_4\langle{O \atop S}\rangle Ba$. Vf. hat indess vorläufig das Studium dieses *Oxyphenylmerkaptans* oder *Sulphurylphenols* aufgegeben, um zu versuchen, ob die Verhältnisse in der Naphtalinreihe sich günstiger gestalten. (Ber. Chem. Ges. 8. 1675.)

N. Zinin, Ueber einige *Derivate des Lepidens*. Das durch Einwirkung von Brom auf in Essigsäure gelöstes Lepiden entstehende Dibromlepiden verwandelt sich bei Einwirkung oxydirender Agentien in Dibromoxylepiden. Letzteres krystallisirt in Nadeln, die denen des Dichloroxylepidens sehr ähnlich sind. Sie schmelzen bei 222°. 1 Thl. derselben ist in 40 Thln. kochender Essigsäure löslich. Beim Ueberhitzen der Substanz bilden sich auch hier, wie bei den Chlorverbindungen, Isomerien, eben dasselbe findet stets bei Einwirkung einer ungenügenden Menge von Aetzkali Statt. Diese isomere Verbindung krystallisirt aus Essigsäure in rhombischen Krystallen, 1 Thl. derselben ist in 66 Thln. kochender Essigsäure und in 1000 Thln. kochendem Alkohol löslich, sie schmilzt bei 239°. Wenn die essigsaure Lösung des Dibromoxylepidens mit Zink behandelt wird, so bilden sich zwei Verbindungen, Dibromlepiden und Hydrodibromoxylepiden, von denen erstere identisch ist mit der durch directe Einwirkung vom Brom auf Lepiden gewonnenen. Das Hydrodibromoxylepiden krystallisirt aus kochender Essigsäure in kurzen Nadeln. 1 Thl. löst sich in 172 Thln. kochender Essigsäure. Vf. hat Chlor auf in Essigsäure gelöstes Lepiden einwirken lassen, er konnte aber hier nicht Dichlorlepiden erhalten. (Ber. Chem. Ges. 8. 1681.)

C. Liebermann und **F. Giesel**, Ueber die *Constitution der Chrysamminsäure und über das Chrysazin*. Die Vff. stellten zuerst das Schunck'sche Hydrochrysammid dar u. fanden die Analyse Schunck's zutreffend. Sie erhielten die Formel $C_{14}H_{14}(NH_2)_4O_2$, so dass sämmtliche Nitrogruppen der Chrysamminsäure in Amidgruppen übergegangen sind. Allerdings lassen die Analysen die Annahme einer Formel mit 2H weniger zu, so dass zwei Amid- und zwei Imidgruppen angenommen werden mussten. Hierüber sollen spätere Versuche entscheiden. Zur Eliminirung der Amidgruppen wurde die schwefels. Lösung des Hydrochrysammids unter Abkühlung mit salpetriger Säure behandelt, bis letztere unabsorbirt hindurchgeht. Darauf trug man die Masse in sehr gut abgekühlten absoluten Alkohol ein, wobei die entstandene Diazoverbindung sich als braunrother Niederschlag abschied. Derselbe wurde mit Alkohol auf 60° bis zur beginnenden N- und Aldehydentwickelung erwärmt und nach vollendeter Reaction eine Zeit lang gekocht. Man filtrirte alsdann von einer nicht unbedeutenden Menge in Alkohol unlöslicher, stickstoffhaltiger u. bisher nicht untersuchter Substanz ab und fällte das alkoholische Filtrat mit Wasser. Die hierbei entstandene neue Verbindung, das *Chrysazin*, fällt hierbei in gelbbraunen Flocken nieder. Im reinen Zustande bildet das Chrysazin rothbraune, stark glänzende Nadeln oder goldgelbe Blättchen; Schmelzp. 191°; es löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; Kalk und Barytwasser geben rothe Niederschläge. In den Lösungen der kohlens. Alkalien und in Ammoniak ist sie nur spurenweise und allmälig löslich; auf Kattun gedruckte Beizen werden nicht angefärbt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub endlich giebt es gegen 30 p. c. Anthracen. Die Zusammensetzung ist die eines Dioxyanthrachinons $C_{14}H_8O_4$. Die Chrysamminsäure ist dann als Tetranitro- (resp. Diamidodiimido-) Chrysazin zu bezeichnen. Die Vff. stellten auch das *Diacetylchrysazin* $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_2O_2$, sowie das *Tetranitrochrysazin* $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ dar, welch letzteres sich aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten als identisch mit der Chrysamminsäure erwies. Dagegen zeigte sich, dass das Nitrirungsproduct der Chrysophansäure zwar der Chrysamminsäure sehr ähnlich, aber wahrscheinlich nicht mit dieser identisch ist. (Ber. Chem. Ges. 8. 1643.)

W. A. Tilden, Ueber die *krystallinischen Bestandtheile der Aloë*. Vor mehr als 20 Jahren fand Stenhouse eine krystallisirbare Substanz in der Barbados Aloë. Der dieser entsprechende Körper in der Zanzibar Varietät hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7$. Die Untersuchung der in Natal vorkommenden Arten ist noch nicht beendigt. (Ber. Chem. Ges. 8. 1600.)

G. H. Beckett und **C. R. A. Wright**, Ueber *Narcotin*, *Cotarnin und Hydrocotarnin*. Indem die Vff. die Versuche von Matthiessen u. Foster wiederholten, bestätigten sie, dass beim Schmelzen von Opiansäure mit kaustischem Kali Meconin und Hemipinsäure entsteht,

dass die letztere aber eine kleine Menge einer anderen Säure enthält, welche mit Eisenchlorid eine blaue Färbung giebt. Dieselbe ist Methylnormeconin, $C_9H_8O_4$. Durch Erhitzen von trockenem hemipins. Natrium mit trockenem Natronkalk erhielt man ein schweres Oel, welches sich bei der Analyse als Dimethylprotokatechin erwies und nach folgender Gleichung entsteht:

$$(COOH)_2C_6H_2(OCH_3)_2 = 2CO_2 + C_6H_4(OCH_3)_2.$$

Durch Erhitzen des letzteren mit conc. Jodwasserstoffsäure wird es in Pyrokatechin umgewandelt unter gleichzeitiger Entstehung von Methyljodür. Wird Hemipinsäure mit kaustischem Kali geschmolzen, so tritt folgende Reaction ein.

$$C_{10}H_{10}O_6 + 3KHO = C_7H_5O_4.K + K_2CO_3 + 2CH_4O.$$

Es entsteht also protokatechus. Kalium. Diese Resultate zeigen, dass die Hemipinsäure Carboxyldimethyl-Protokatechusäure $(COOH)_2C_6H_2(OCH_3)_2$ ist. Es schien auf Grund dieser mit der Hemipissäure erhaltenen Reactionen möglich durch Erhitzen von opiansaurem Natrium mit Natronkalk Methylvanillin $(COH)C_6H_3(OCH_3)_2$ zu erhalten, und der Versuch bestätigte allerdings diese Vermuthung, obgleich man nur wenig von dem Producte erhielt. Durch Einwirkung oxydirender Substanzen wird das Methylvanillin in Dimethylprotokatechusäure $COOH.C_6H_3(OCH_3)_2$ umgewandelt, u. durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht aus letzterer Vanillin, $COH.CH_3(OCH_3)OH$ und Methylchlorür. Ferner wurde die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hemipins. studirt, wobei man *Methylnorhemipinsäure* $(COOH)_2C_6H_2(OCH_3)OH$ erhielt; bei verlängerter Einwirkung wurde letztere in Methylprotokatechusäure und endlich in Protokatechusäure umgewandelt. Aehnliche Resultate wurden auch mit Chlorwasserstoffsäure erhalten. Die Zersetzung, welche die Methylnorhemipinsäure erleidet, wenn sie mit kaustischem Kali geschmolzen wird, besteht in der Bildung von Protokatechusäure und beim Erhitzen für sich lieferte dieselbe Methylprotokatechusäure. Schliesslich beschreiben die Vff. die Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Meconin, deren Product Methylnormeconin, $C_9H_8O_4$, ist; wird letzteres mit grossem Ueberschusse von Kali geschmolzen, so entsteht Protocatechusäure, indem das Methylnormeconin wahrscheinlich zuerst zu Methylnorhemipinsäure oxydirt wird, welche dann in Protokatechusäure übergeht. Die Vff. geben schliesslich an, dass sie noch ein neues Opiumalkaloid, das *Oxynarcotin* erhalten haben, dessen Formel

$$C_{11}H_{11}(OH_3)NO_3.CO.C_6H_2(COOH_3)(OCH_3)_2$$

ist. Letztere unterscheidet sich von der des Narcotins nur dadurch, dass sie die Gruppe COOH statt COH enthält. (Chem. N. **32**. 298.)

P. Schützenberger und **Bourgeois**, Ueber das *Fibroin*. Die Vff. theilen vorläufig mit, dass das Fibroin bei der Einwirkung von Barythydrat in Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure u. ein Gemenge zusammengesetzter Amide gespalten wird. 100 Thle. Fibroin ergaben Stickstoff in Form von Ammoniak 2 p. c., Gemenge von oxols. u. kohlens. Baryt 18 p. c., Essigsäure eine sehr geringe Menge, äquivalentes Gemenge von Glykokoll und Alanin 60 p. c., Amidobenzoësäure 10 p. c., Tyrosin 9,5—10 p. c., Amide der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$, hauptsächlich $C_4H_7NO_2$, ungefähr 20 p. c. Die Elementarzusammensetzung des Amidogemenges verglichen mit der des Fibroins zeigte, dass das während der Reaction aufgenommene Wasser zum Stickstoff des Fibroins in dem Verhältniss von $H_2O : N$ steht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 1.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Buttlerow, Ueber den *Milchsaft von Cynactum acutum*. Diese Pflanze wächst an den Ufern des Amu-Daria und wird von den dortigen Bewohnern als ein für die Kameele giftiges Nahrungsmittel gehalten. Die Untersuchung konnte jedoch keine giftigen Bestandtheile nachweisen. Der Saft enthält in seinem wässerigen Theile Chlorkalium; aus der harzigen Masse wurde ein krystallinischer Körper erhalten, welcher annähernd der Formel $C_{15}H_{24}O$ entsprach. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1684.)

C. Kosmann, Studien über die *in den Pflanzen enthaltenen Fermente*. Vf. hat nachgewiesen, dass in den Knospen der Bäume und in den jungen Blättern verschiedener Pflanzenspecies ein Ferment enthalten ist, welches 1. Rohrzucker in Glykose, 2. Stärke in Dextrin und Glykose umwandelt und 3. lösliches reines Digitalin in Glykose u. Digitaliretin spaltet. Er hat ferner gezeigt, dass sich das weiss lösliche reine Digitalin durch längeres Kochen mit Wasser für sich in Glykose und Digitaliretin spaltet. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 335.)

Jul. Lehmann, *Zusammensetzung der Palmkuchen*. Für die Zusammensetzung der Pressrückstände der nussartigen Samen (Palmkerne) der an der Westküste Afrikas und in Centralamerika verbreiteten Oelpalme (Elais guineensis), giebt Vf. folgende Zahlen. Es enthielten Palmkuchen aus den Jahren

	1872	1873			1874
		1	2	3	
Fett	15,14	14,47	14,34	14,23	8,45
Proteïnstoffe	20,25	15,95	16,14	16,96	12,85
Stickstofffreie Extractstoffe	22,51	29,20	32,99	34,72	50,58
Rohfaser	25,55	25,16	22,53	20,36	12,86
Asche	4,20	3,46	2,79	4,08	4,11
Wasser	12,35	11,76	11,21	9,65	11,15

	1875				
	1	2	3	4	5
Fett	9,98	9,82	7,19	10,55	8,50
Proteïnstoffe	17,62	16,75	15,43	15,50	17,00
Stickstofffreie Extractstoffe	39,30	42,73	49,58	40,27	31,19
Rohfaser	18,58	16,79	13,39	18,40	28,50
Asche	4,28	4,30	3,91	4,01	4,41
Wasser	10,24	9,61	10,50	11,27	10,40

Es schwankte mithin der Proteïngehalt zwischen 12,85 und 20,25 p c., hielt sich jedoch in den meisten Fällen zwischen den engen Grenzen von 15,4 bis 17,76 p. c. Entsprechend den Verbesserungen des Oelgewinnungsverfahrens (stärkere Erwärmung und stärkerer Druck) nimmt der Fettgehalt in den späteren Jahren ab. Vf. glaubt indessen, dass die Abnahme ihre äusserste Grenze erreicht habe und schlägt vor, der Landwirth solle beim Ankaufe von Palmkuchen einen Gehalt von 15 p. c. Proteïn und 8,5 p. c. Fett sich garantiren lassen. Cocoskuchen, die Pressrückstände der Fruchtkernschalen der Cocos-Palme (Cocos nucifera), enthalten durchschnittlich noch mehr Proteïn. Es fanden

	Lehmann.	G. Kühn.	Henneberg.
Fett	22,6	18,5	16,6
Proteïnstoffe	20,4	17,2	19,3
Stickstofffreie Extractstoffe	28,9	32,2	30,2
Rohfaser	11,5	17,8	17,2
Asche	5,4	3,7	4,9
Sand	1,3	—	—
Wasser	9,9	10,6	11,8

(C.-Bl. für Agriculturchem. 1875. 378; Pol. J. **219.** 94.)

E. Vogt, Ueber das *Auftreten von Morphin im Harne und in den Fäces.* (Arch. Pharm. [3] **7.** 203.)

W. Zuelzer, Ueber die *relativen Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile.* (Ber. Chem. Ges. **8.** 1670.)

Fr. Hulwa, Ueber den *Einfluss der Salze auf die Ernährung.* Vortrag, gehalten in der Generalvers des Bresl. landw. Ver. (D. Ind.-Bl. **12.** 454.)

P. Plósz und **Gyorgyai,** Ueber *Peptone und Ernährung mit denselben.* Die Vff. haben einen neuen Versuch (vgl. C.-Bl. 1875. 518) über den Nahrungswerth der Peptone und zwar am erwachsenen Hunde angestellt, der einige Tage gehungert hatte. Sie fütterten denselben mit Peptonlösung und der nöthigen stifftofffreien Nahrung, bestimmten den Stickstoffgehalt sämmtlicher Ausgaben des Thieres und verglichen ihn mit dem bekannten Stickstoffgehalte der Einnahmen. Während des ganzen Versuches wurde Stickstoff eingeführt: 14,451 Grm.; ausgeschieden 13,463 Grm, somit im Körper zurückbehalten 0,988 Grm. Das Körpergewicht stieg von 2531 Grm. auf 2790, somit um 259 Grm. Zusammengehalten mit dem N-Deficit in den Ausgaben kann man danach annehmen, dass während der Peptonfütterung ein Ansatz von Eiweiss stattgefunden hat, die Peptone also jedenfalls in Eiweiss umgewandelt und zur Zellenbildung verwendet werden können. Es knüpft sich daran naturgemäss die Frage, wie weit in den Körper eingeführte Peptone als solche verfolgt werden können. Zur Entscheidung derselben brachten die Vff. Hunden nach 48 stünd. Hungern 20—30 Grm. Pepton in wässeriger Lösung in den Magen und tödteten sie nach 1 oder 2 bis 4 Stunden. Aus dem Blute verschiedener Körpergegenden, sowie aus der Leber wurden wässerige Auszüge hergestellt und diese auf Pepton untersucht. Als Reaction auf Pepton diente das Verhalten zu Kalilauge und Kupfersulphat (purpurviolette Lösung), Millon'sches Reagens und Salpetersäure beim Erwärmen (Gelbfärbung). Der grösste Peptongehalt zeigte sich bei dieser Behandlung im Blute der Mesenterialvenen u. im Extracte des Mesenteriums; viel weniger enthielt die Leber, undeutlich nachweisbare Spuren das Lebervenenblut und das Blut der Carotis. Bei Injection von Peptonen in die Venen erschien ein Theil unverändert im Harn — der grössere Theil bleibt im Körper und wird weiter verändert. Im

Carotisblute war nach 3 Stunden noch eine geringe Menge nachweisbar. Schliesslich leiteten die Vff. mit Pepton versetztes Blut in Form des künstlichen Kreislaufes durch die abgetrennte hintere Rumpfhälfte und Extremitäten eines eben getödteten grossen Hundes (mit Ausschluss der drüsigen Organe). Das Durchleiten dauerte etwa 4—5 Stunden. Auch hierbei büsste das Blut seinen Peptongehalt ein: so verschwanden in einem Falle 20 Grm. Pepton aus dem Blute. Nach Beendigung wurde das Blut aus den Gefässen mit Kochsalzlösung ausgespritzt und aus ihm, sowie aus den Geweben, ein wässeriger Auszug hergestellt. Weder Pepton fand sich darin vor, noch andere stickstoffhaltige Körper, die man als Abkömmlinge des Eiweisses hätte erwarten können. (Med. C.-Bl. 1875. 952.)

E. Salkowski, Ueber die *Bildung des Harnstoffes im Thierkörper*. Vf. giebt einen kurzen Ueberblick über die Untersuchungen, die ihn in den letzten 2 Jahren vorwiegend beschäftigt haben. (Med. C.-Bl. 1875. 913.)

E. Külz, Ueber das Auftreten von *Inosit im Kaninchenharne*. (Med C.-Bl. 1875. 932.)

W. Markownikoff, Ueber das *Vorkommen von Aceton im Harne* eines Diabetikers. Vf. kann sich nicht entscheiden, ob das von ihm aufgefundene Aceton aus den Elementen des Organismus entstanden ist, oder sich aus dem, dem Kranken verabfolgten Glycerin gebildet habe. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden angemeldet. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1683.)

7. Analytische Chemie.

V. Harcourt, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes im Leuchtgase*. Das Verfahren beruht auf der Umwandlung des Schwefelkohlenstoffes bei schwacher Rothgluth in Gegenwart von Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und nachher erfolgender Bindung des Schwefels durch Blei. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1599.)

G. C. Wittstein, Ueber eine *trügerische Reaction auf salpetrige Säure*. Für eine solche erklärt Vf. die von Kämmerer empfohlene Verschärfung der Probe durch Hinzufügung von broms. Natron (1857. 360). Nach Kämmerer soll die Reaction darauf beruhen, dass das broms. Natron oder die Bromsäure durch salpetrige Säure leichter reducirt als das Jodkalium zersetzt wird; das dadurch frei werdende Brom soll dann seinerseits auf das Jodkalium wirken und dadurch in Berührung mit Stärke die Entstehung einer Blaufärbung bewirken. Nach Wittstein findet aber die Reaction in folgender Weise Statt:

$$NaO,BrO_5 + 5KJ + 6\dot{A} = NaO,\dot{A} + 5(KO,\dot{A}) + Br + 5J.$$

Gegen die Richtigkeit dieser Gleichung kann kein Zweifel sein. Man vertheile in destillirtem Wasser ein wenig Stärkekleister, füge ein Körnchen Jodkalium, ein Körnchen broms. Natron und einige Tropfen Essigsäure hinzu, um nach einigen Minuten die weisse Trübung sich violet färben zu sehen. Lässt man das broms. Natron weg, so erhält sich die weisse Trübung Stunden lang; sowie aber letzteres Salz hinzukommt, tritt alsbald die violette Farbe auf. Vf. bemerkt, dass R. Böttger, einer Privatmittheilung zufolge, auf die irrige Erklärungsart Kämmerer's bereits im physikalischen Verein zu Frankfurt a. M. hingewiesen habe. (Ztsch. anal. Chem. **15**. 61.)

R. Fresenius, Ueber die *Analyse des zur Schiesspulverfabrication bestimmten Kalisalpeters*. Das salpeters. Kali, wie solches von den chem. Fabriken den Schiesspulverfabriken geliefert wird, hat in der Regel einen so hohen Grad der Reinheit, dass man in der Lösung mit Hülfe von direct zugesetzten Reagentien nur einen sehr geringen, zuweilen auch einen etwas erheblicheren Chlorgehalt zu entdecken vermag. Oxals. Ammon und phosphors. Ammon unter Ammonzusatz lassen die Salpeterlösung oft völlig unverändert, weil die geringen Spuren von Kalk und Magnesia, welche in der Regel vorhanden sind, durch die genannten Fällungsmittel aus der conc. Salpeterlösung nicht ausgefällt werden. Noch schwieriger als die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia erweist sich die des meist in sehr geringer Menge vorhandenen Natrons. Gelingt es auch, dessen Anwesenheit durch Spectralanalyse zu beweisen, so gestattet doch diese Probe, wenn es sich um Bestimmung der Menge handelt, keinen sicheren Anhaltspunkt. Da nun nicht selten an den Analytiker die Aufgabe herantritt, auch in so reinen Salpetersorten noch die Spuren beigemischter fremder Salze zu bestimmen, so theilt Vf. ein Verfahren mit, welches er schon seit längerer Zeit mit bestem Erfolg anwendet und auf dessen Einzelheiten wir verweisen. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 65.)

R. Fresenius, Ueber die *Analyse des Cämentkupfers*. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 63.)

8. Technische Chemie.

G. E. Davis, Ueber die *Fabrication des kaustischen Natrons*. (Chem. N. **32**. 164.)

G. Lunge, Das Hargreave'sche Verfahren der *Sulphatfabrication*. (Pol. J. **218**. 416.)

Ferd. Fischer, Fabrication von *Potasche aus Wollschweiss*. Maumené und Roghlet liessen sich die Gewinnung von Potasche aus Wollschweiss am 15. Juni 1859 in England patentiren und stellten auf der Londoner Ausstellung 1862 die ersten Proben dieses neuen

Productes aus. Die in Fässer zusammengedrückte Rohwolle wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit von 1,01 spec. Gewicht eingedampft, der braune Rückstand (suintate of potash) zur Gewinnung von Leuchtgas in Retorten geglüht und aus der zurückbleibenden kohligen Masse durch Auslaugen eine sehr reine Potasche gewonnen. — Rohwolle enthält nach Märcker und Schulze (1870. **198.** 83) 11—23 p. c. Feuchtigkeit und 20,5—22,5 p. c. im kalten Wasser löslichen Wollschweiss, welcher aus Kaliseifen der Oel- und Stearinsäure besteht mit wenig Essigsäure, Valeriansäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorkalium, kohlensaurem Kalium, Ammoniumverbindungen etc. Um für die technische Ausnutzung möglichst concentrirte Lösungen zu erhalten, muss man mit derselben Flüssigkeit wiederholt neue Wolle auslaugen. Zu diesem Zwecke sind im Laufe der Zeit verschiedene Apparate construirt worden, welche Vf. beschreibt und durch Abbildungen erläutert. Was die Ausbeute betrifft, so enthält nach Maumené ein 4 Kgrm. schweres Vliess 600 Grm. Wollschweiss und darin 198 Grm. reines Kaliumcarbonat; nach früheren Angaben geben 1000 Kgrm. Wolle 140—180 Kgrm. trockenes Salz oder 70—90 Kgrm. Potasche. Fuchs giebt an, dass ein Vliess nur etwa 300 Grm. trockenen Schweiss liefert und darin 133,5 Grm. Kaliumcarbonat = 44,5 p. c. Die Wollwäscherei in Döhren bei Hannover gewinnt aus 5000 Kgrm. Wolle nur 152 Kgrm. rohe Potasche von 80 p. c. Kaliumcarbonat Nach Hofmann und Grüneberg (Amtl. Ber. der Wien. Ausst.) zeigt der in Flammöfen veraschte Abdampfrückstand des Wollschweisses im grossen Durchschnitt folgende Zusammensetzung: 30,09 p. c. kohlens. Natrium, 8,95 Chlorkalium und 15,12 schwefels. Kalium. Die daraus durch Raffination erzielte Potasche enthält 72,53 p. c. kohlens. Kalium. Schliesslich beschreibt Vf. einen von H. Fischer construirten praktischen Calcinirofen. (Pol. Journ. **218.** 484.)

H. Pütsch, Betriebsresultate von *Torfgas-Schweissöfen.* (Regenerativsystem). (Pol. Journ. **218.** 524.)

P. Lagrange, *Einwirkung der Mineralsalze auf die Krystallisation des Zuckers* und Bestimmung ihres Coefficienten. (C. r. **81.** 1249.)

W. Hackney, Die *Vercoakung von Anthracit* in Süd-Wales. (Pol. J. **218.** 430)

J. J. Coleman, Ueber die Einwirkung von Druck und Kälte auf die *gasförmigen Destillationsproducte von bituminösen Schiefern.* (Journ. Chem. Soc. [2] **13.** 856; C.-Bl. 1875. 553.)

T. N. Whitelaw, *Darstellung von Seife* direct aus Kochsalz. Wenn man eins der Fette oder Harze, welche gewöhnlich in der Seifenfabrication benutzt werden, mit überschüssigem Kochsalz, Ammoniak und Wasser erhitzt, so scheidet sich Natronseife ab und die Lösung enthält Chlorammonium sammt den Ueberschüssen an Ammoniak u. Kochsalz. Diese Reaction ist eine Folge der grossen Löslichkeit der Ammoniakseife in ammoniakhaltigem Wasser u. der Unlöslichkeit der Natronseife in Wasser, welches mehr als 0,5 p. c. Kochsalz enthält. Das Ammonium verbindet sich zunächst mit der fetten Säure: $NH_4HO + HSt = NH_4St + H_2O$. Unmittelbar darauf tritt Wechselwirkung zwischen dem Natrium des Kochsalzes und der Ammoniumseife ein: $NH_4St + NaCl = NaSt + NH_4Cl$. Damit diese Reaction eintritt, sind Ueberschüsse an Ammoniak und Kochsalz nöthig: 100 Thle. Fett verlangen 15—20 Thle. NH_3, 20—30 Thle. Salz und 200—300 Thle. Wasser. (Chem. N. **32.** 152.)

J. J. Heilmann, Ueber *Haï-Thao,* ein neues Appreturmittel für Baumwollstoffe. Das Haï-Thao oder die *Gelose* wird aus einer in Cochinchina und auf Mauritius häufig vorkommenden Alge gewonnen und kommt in Form von groben, platten Fasern vor, welche, hart und zähe, eine Länge von ungefähr 30 Cmtr. haben. Es ist geschmacklos und geruchlos, besteht aus einer durchscheinenden, ungefärbten Masse und ist mit einem Netz von undurchsichtigen Adern überzogen, in Wirklichkeit nichts Anderes als Falten, welche beim Eintrocknen der Substanz entstanden sind. In kaltem Wasser löst es sich nicht, sondern quillt nur auf; erst bei 75° löst es sich theilweise in Wasser, vollständig nur in kochendem Wasser, und zwar nach mindestens 10 Minuten langem Kochen. Alsdann sind alle Flocken in der Flüssigkeit verschwunden, und man hat eine durchsichtige, dünne, schmutzig-weisse, an den Fingern nicht klebende Lösung. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Haï-Thao, ähnlich der Gelatine, als gelblichgraue Gallerte aus, welche durch Kochen wieder in Lösung übergeführt wird. Die Gallerte hat weder eine saure, noch eine alkalische Reaction; auch zeigt dieselbe, sogar bei längerem Aufbewahren, z. B. während 8 Tagen, keine Neigung zu gähren oder zu faulen. Das Thao löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure auf und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Gegen Alkalilösungen verhält es sich wie gegen Wasser; in Weingeist, sowohl kaltem als kochendem, ist es vollkommen unlöslich. Es erweicht in demselben nicht, sondern wird nur noch härter u. ist nach dem Abdunsten des Alkoholes nicht mehr durchscheinend.

Was nun die Anwendung dieser Substanz als Appreturmittel für Baumwollgewebe betrifft, so geht aus den Versuchen des Vfs. vor Allem hervor, dass sie als solches nur kochend heiss verwendet werden darf; ist die wässerige Lösung erkaltet, so muss sie wieder aufge-

kocht werden, um zum Appretiren brauchbar zu sein. Bei einer Verdünnung von 1 Theil Thao auf 300 Thle. Wasser fängt die Lösung an, sich auf dem durchgenommenen Gewebe als ein leichter Appret fühlbar zu machen. Nimmt man auf 1 Thl. Thao 100 Thle. Wasser, so erhält die Waare einen nicht besonders starken, aber geschmeidigen Griff, das Gewebe gewinnt an Körper, aber nicht an Steifigkeit. Vergleicht man diese Appreturmasse, welche auf 8 Pfg. per Liter zu stehen kommt, mit Kartoffelstärke und Dextrin, so ertheilt ein Dextrinappret von 50 Grm. pro Liter den Stoffen eine geringere, ein solcher aber mit 100 Grm. Dextrin zu 5 Pfg. pro Liter den Stoffen eine grössere Festigkeit, als jener 1procent. Thao-Appret, während hingegen schon 50 Grm. Kartoffelstärke in 1 Lit. Wasser verkocht eine grössere Steifigkeit erzeugen als dieser. Beide jedoch, sowohl Dextrin als Kartoffelstärke, füllen den Faden weniger als Thao und machen das Gewebe viel trockener und rauher. Ein Zusatz von Glycerin zur Thaolösung, auch wenn derselben etwas Kartoffelstärke beigemischt ist, erzeugt einen noch geschmeidigern und zugleich kräftigeren Appret; der Zusatz einer mineralischen Appreturmasse, wie Talk, Pfeifenerde etc., giebt der Waare einen fettigen Griff, und wieder fühlt sich dieselbe viel zarter und feiner an, als wenn sie durch eine Dextrin- oder Kartoffelstärke-Abkochung genommen ist. Ferner conservirt sich der Thao-Appret auf den Geweben in kaltem Wasser, während sowohl Dextrin- oder Kartoffelstärke-Appret in demselben erweichen und sich ablösen. Ohne Ultramarin darf er nie angewendet werden, weil er der Baumwolle einen gelben Ton ertheilt, sogar noch bei Zusatz von Ultramarin macht sich ein grünlicher Stich bemerkbar; endlich hat er bei croisirten Stoffen die Wirkung, dass er den Köper zusammenzieht und dadurch weniger hervortreten lässt.

Vf. gelangt schliesslich zu dem Resultat, dass das Thao sich nur anwenden lässt für feine Gewebe, denen man einen geschmeidigen, dabei kernigen Griff ertheilen will, dass es aber nicht im Stande ist, das Dextrin oder die Kartoffelstärke zu ersetzen, wo es sich darum handelt, einen schweren und steifen Appret zu geben. Namentlich aber müsste der Preis dieses Productes noch bedeutend ermässigt werden, um dasselbe in der Praxis mit Erfolg den beiden Concurrenten gegenüberstellen zu können. (Bull. de Rouen 1875. 263; Pol. J. **218**. 522.)

Kletzinsky, Ueber *Schlackenwolle*. Schlackenfilz, welcher auf den Neuberger Gewerken in bekannter Weise mittels gespannter Dämpfe hergestellt wird, zeigte nach einer Untersuchung des Vf.s folgende Zusammensetzung: 49,64 Kieselerde, 13,24 Kalk, 4,78 Magnesia, 16,54 Manganoxydul, 8,51 Eisenoxydul, 7,32 Natron. Diese Zusammensetzung entspricht demnach der allgemeinen Amphibolformel $RSiO_3$. (Pol. J. **219**. 90.)

Neue thermische Untersuchungen über die Bildung organischer Verbindungen: Acetylen,

von

BERTHELOT.

Acetylen wurde durch übermangansaures Kalium oxydirt. Wenn man dieses Reagens erst alkalisch und dann sauer macht, so kann man das Acetylen vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydiren. Dies wurde in aller Schärfe dargethan, indem man die Reduction des Chamäleons durch eine titrirte Oxalsäurelösung vollendete. Als z. B. das Gewicht des absorbirten Acetylens (bestimmt durch directe Wägung der Flüssigkeit) 0,1595 Grm. betrug, wurde die zu seiner Oxydation nöthige Sauerstoffmenge gleich 0,492 Grm. gefunden, während die Rechnung 0,491 Grm. verlangt.

In folgender Weise wurde die bei dieser Reaction entwickelte Wärme gemessen. Man bringt in einen Kolben 500 C.-C. einer Lösung von reinem übermangansaurem Kalium, welche 10 Grm. im Lit. enthält; darauf fügt man 25 C.-C. Chamäleonlösung hinzu. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen: Zwei Durchbohrungen dienen zum Eintritte und Austritte des Gases und die dritte dient zur Aufnahme eines calorimetrischen Thermometers. Der Kolben, dessen Werth, in Wasser ausgedrückt, bekannt ist, dient selbst als Calorimeter. Man wägt ihn mit Stöpsel, Gasleitungsröhren, Thermometer etc. auf einer Wage, die noch 0,5 Mgrm.

angiebt, indem man zum Tariren ein Glasgefäss von gleicher Oberfläche benutzt. Dann bringt man den Kolben in den calorimetrischen Apparat und beobachtet das Thermometer von Minute zu Minute während einer Viertelstunde.

Erste Phase. Man lässt einen langsamen Strom von reinem trocknen Acetylengase in den Ballon eintreten, indem man das Gas aus dem Gefässe, worin es enthalten ist, durch Quecksilber verdrängt. Hierbei schüttelt man ohne Aufhören, und sobald das Thermometer um 4—5° steigt, wozu eine Zeit von etwa 20 Minuten gehört, unterbricht man den Gasstrom. Die Reaction setzt sich nun von selbst fort, (wahrscheinlich in Folge der langsamen Zerstörung von etwas Ameisensäure, die vorübergehend entstanden ist) und das Maximum der Wirkung wird 7—8 Minuten später erreicht; dasselbe dauert 3 Minuten lang; darauf sinkt das Thermometer und man folgt diesem Sinken noch 20 Minuten lang. Hiernach wird der Kolben gewogen u. seine Gewichtszunahme entspricht dem Gewichte des absorbirten Acetylens. Nach dem Wägen, welches 10 Minuten dauert, ist das Thermometer um $^1/_3{}^0$ gesunken. Man bringt den Kolben zurück in den Apparat und folgt dem Gange des Thermometers abermals 15 Minuten lang. Jetzt nimmt man das Gefäss heraus und kühlt mit kaltem Wasser ab, bis die Temperatur um 1,5° gesunken ist, bringt es wieder in den Apparat und misst die Schnelligkeit der Abkühlung, welche der jetzt erreichten Temperatur entspricht. Man kühlt abermals ab und misst darnach die Abkühlungsgeschwindigkeit für eine Temperatur, welche 1,5° niedriger ist als die vorhergehende. Endlich kühlt man bis in die Nähe der Anfangstemperatur ab und misst zum letzten Male die Abkühlungsgeschwindigkeit.

Hierdurch gewinnt man alle Daten, um die während der 20 Minuten dauernden Reaction entwickelte Wärme zu berechnen, ohne nöthig zu haben, eine theoretische Hypothese über die Abkühlungsgeschwindigkeit zu machen. Denn diese ist für jede Temperatur durch eine empirisch bestimmte Curve gefunden. Vf. wendet diese Methode in der Regel bei Untersuchungen ähnlicher Art an. Uebrigens ist die Correction wegen der Abkühlung unter den Versuchsbedingungen nur schwach. Uebersteigt z. B. die Maximaltemperatur die Anfangstemperatur um 4,94°, so beträgt die Correction wegen der Abkühlung 0,136°, d. h. ungefähr $^1/_{40}$ des Gesammtwerthes.

Das Gewicht des absorbirten Acetylens betrug 0,1595 Grm. Die Wärme, welche während dieser ersten Phase der Reaction entwickelt wird, ist bedeutend: sie wurde in 2 Versuchen gleich 456,2 und 456,0 Cal. für C_4H_2 = 26 Grm. gefunden. Aber diese Wärmemenge entspricht nicht etwa einer einfachen und genau bekannten Reaction; ausser dem, dass das entstandene Carbonat mit Oxalat* gemischt ist, besitzt auch das abgeschiedene Manganoxyd keine bestimmte Zusammensetzung und enthält überdies gewisse Mengen von Kali. Es ist daher nöthig, die Reaction auf einen genau zu bestimmenden Endzustand zurückzuführen.

Zweite Phase. Zu diesem Zwecke berechnet man die Menge Oxalsäure, welche nöthig ist, um die Reduction des übermangansauren Kaliums zu vollenden, löst diese Quantität und noch einen geringen Ueberschuss in 50 Thln. Wasser und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass dieselbe 30—40 Aeq. für 1 Aeq. des ursprünglich angewendeten übermangansauren Kaliums beträgt. Das Ganze wird dann mit so viel Wasser gemischt, dass das Volum der Flüssigkeit $1^1/_2$ bis 2 Mal grösser ist als diejenige Wassermenge, welche nöthig wäre, um alle Kohlensäure, welche bei der Reaction sowohl auf Kosten des Acetylens als auch der Oxalsäure entsteht, vollständig zu lösen. Die Mischung wird in ein grosses Platincalorimeter gebracht und die Temperatur bestimmt.

---

*Die Menge des Oxalates ist unter diesen Bedingungen, wo das Acetylen sich in Gegenwart eines grossen Ueberschusses schwach alkalischen Permanganates befindet, unbedeutend. Um viel Oxalat zu erhalten, muss man umgekehrt stark alkalisches Permanganat tropfenweise in eine Atmosphäre von Acetylen fallen lassen und die Entfärbung abwarten, bevor man eine neue Menge hinzufügt.

Andererseits bringt man das bei der ersten Phase erhaltene Product annähernd auf dieselbe Temperatur, giesst es in das Platincalorimeter, spült den Kolben mit einigen Cubikcentimetern der Oxalschwefelsäuremischung, welche man zu diesem Zwecke bei Seite behalten hat, aus und mischt auch dies dem Inhalte des Calorimeters bei.

Vf. hat die Mischung beider Flüssigkeiten auch noch auf eine andere Weise ausgeführt, welche vielleicht genauer ist und darin besteht, dass man den Kolben mit der theilweise reducirten Chamäleonlösung in das grosse Platincalorimeter, das zuvor mit der Oxalschwefelsäuremischung gefüllt war, taucht, die Temperatur beider Flüssigkeiten nimmt, darauf den Boden des Kolbens durchstösst und das Ganze so rasch wie möglich mischt.

Auf welche Weise man auch verfahren mag, immer vollzieht sich die Oxydation sehr rasch. Die Flüssigkeit entfärbt sich vollständig in einem Zeitraume, der nicht mehr als 3—4 Minuten dauert.

Man verfolgt nun den Gang der Abkühlung, welche jetzt nur eine Correction erfordert, die etwa den 250. Theil der Gesammtwärme beträgt, also zu vernachlässigen ist.

Berechnung. Mit Hülfe dieser Zahlen berechnet man zuerst die Wärmeentwickelung während der ersten Phase der Reaction, addirt dieselbe zu der Wärmemenge, welche während der zweiten Phase der Reaction entwickelt ist. Diese Summe entspricht der Wärmemenge, welche die Bildung von Wasser und gelöster Kohlensäure auf Kosten eines bekannten Gewichtes Acetylen u. eines gleichfalls bekannten Gewichtes Oxalsäure frei wird, während der Sauerstoff durch das übermangansaure Kalium geliefert wird, dessen Bestandtheile in einen genau definirbaren Endzustand, nämlich in schwefels. Mangan u. schwefels. Kalium bei Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Schwefelsäure übergeführt worden sind.

Unter diesen Bedingungen kann die von der Oxalsäure gelieferte Wärme aus den Daten, welche sich aus des Vf's. früheren Untersuchungen über die Verbrennungswärme dieser Säure ergeben (Ann. Chim. Phys. [5] 5. 305) berechnet werden; ferner ist die Wärmemenge, welche bei der Oxydation durch übermangansaures Kalium, gebraucht an Stelle freien Sauerstoffes u. unter den Bedingungen des eben beschriebenen Versuches, gleichfalls aus früheren Untersuchungen bekannt (ebend. 309); und endlich beträgt die Lösungswärme der Kohlensäure in Wasser nach des Vf's. Bestimmungen gleich +5,6 Cal. für $C_2O_4 = 44$ Grm.

Auf Grund dieser Daten ergiebt sich die Verbrennungswärme des Acetylens ($C_4H_2 = 26$ Grm.) durch freien Sauerstoff:

$$C_4H_2 \text{ (Gas)} + O_{10} = 2\,C_2O_4 \text{ (Gas)} + H_2O_2 \text{ (flüssig)} \qquad = +321 \text{ Cal.}$$

Thomsen (C.-Bl. 1872. 798) hat bei der Oxydation von Acetylen durch freien Sauerstoff Zahlen erhalten, die zwischen 308 und 315 schwankten, also im Mittel 311 Cal., ein Resultat, dessen Abweichung von dem obigen nicht grösser ist, als man bei so verschiedenen Untersuchungsmethoden*, deren jede grosse Complicationen darbietet, erwarten darf.

Aus der erhaltenen Zahl 321 folgt, dass das Acetylen bei seiner Entstehung aus Kohlenstoff und freiem Wasserstoffe eine sehr grosse Menge Wärme absorbirt, nämlich — 64 Cal. für C_4 (Diamant) + $H_2 = C_4H_2$ oder —58 Cal., wenn man den Kohlenstoff der Holzkohle als Ausgangspunkt nimmt. Das Acetylen entsteht also unter Absorption von Wärme, was Vf. schon im J. 1865 auf Grund theoretischer Schlussfolgerungen aussprechen zu müssen geglaubt hat. Folgendes sind die Wärmemengen, welche bei den wichtigsten Reactionen des Acetylens auftreten.

* Die Abweichung wird noch etwa um eine Einheit geringer, wenn man in Erwägung zieht, dass Thomsen einen geringen Ueberschuss in der Wasserbestimmung, wie man ihn in der Regel bei organischen Verbindungen erhält, auf die Gegenwart von Aethylen zurückgeführt hat, anstatt denselben als einen Fehler der Analyse aufzufassen.

Sauerstoff. — Entstehung von Oxalsäure:

$C_4H_2 + O_8 = C_4H_2O_8$ (fest) würde entwickeln $+260{,}8$ Cal.

Die Bildung von oxalsaurem Kalium durch Permanganat, wie es in der That ausgeführt wurde, entwickelt eine weit grössere Wärmemenge.

Bildung von Essigsäure mit reinem Sauerstoff und Wasser:

$C_4H_2 + O_2 + H_2O_2 = C_4H_4O_4$ (krystall.) würde entwickeln $+113{,}5$ Cal.

Mit reinem Sauerstoffe und verdünnter Kalilösung tritt diese Reaction, wie Vf. gefunden hat, wirklich ein. Man findet dabei $+124$ Cal. Mittels gelösten Acetylens u. verdünnter Chromsäure erhält man gleichfalls Essigsäure und dabei eine Wärmeentwickelung von ungefähr $+110$ Cal.

Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure durch reinen Sauerstoff:

$C_4H_2 + O_8 = C_2H_2O_4$ (krystall.) $+ C_2O_4$ (Gas) würde geben $+253{,}5$ Cal.

Die Reaction tritt mit conc. Chromsäure thatsächlich ein und giebt nahezu die hier berechnete Wärmetönung.

Wasserstoff. — Synthese des Aethylens:

$C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$ giebt $+56$.

Stickstoff. — Synthese von Cyanwasserstoffsäure, welche sich leicht durch den elektrischen Funken gewinnen lässt:

$C_4H_2 + N_2 = 2\,C_2HN$ (Gas) giebt $+36$.

Synthese des Benzols durch directe Condensation des Acetylens:

$3\,C_4H_2 = C_{12}H_6$ (flüssig) giebt ungefähr $+190$.

Alle diese Reactionen sind exothermisch und die grossen Mengen der frei werdenden Wärme erklären sich aus der grossen Begierde des Acetylens, sich direct mit den Elementen zu verbinden nach Art eines wirklichen Radicals.

Bleiben wir noch speciell bei der Bildung der vier fundamentalen Hydrüre des Kohlenstoffes stehen, welche sich aus Acetylen und Wasserstoff durch directe Synthese erzeugen lassen und mit Wasserstoff gemengt immer in einem rothglühenden Gasgemenge im Zustande des chemischen Gleichgewichtes enthalten sind, welches auch die Zusammensetzung desjenigen Gemenges der genannten Körper sein möge, von dem man ausgeht. Um diese Relationen klarer hervortreten zu lassen, bezieht Vf. dieselben auf 1 At. Kohlenstoff $C = 12$; man erkennt so besser die multiplen Verhältnisse, welche zwischen den 4 Hydrüren des Kohlenstoffes existiren. Folgendes sind die Wärmetönungen, welche die Bildung dieser 4 Kohlenwasserstoffe charakterisiren.

C (Diamant) $+ H =$	CH Acetylen	(2 Vol.) absorbirt	-32 Cal.
$C + H_2 =$	CH_2 Aethylen	(2 „) absorbirt	-4
$C + H_3 =$	CH_3 Methyl	(2 „) entwickelt	$+14$
$C + H_4 =$	CH_4 Methan	(2 „) entwickelt	$+22$

Die grösste Arbeit, welche bei der Bildung dieser Hydrüre geleistet wird, bezieht sich also auf die Synthese des Acetylens unter dem Einflusse des elektrischen Funkens. Die drei anderen entstehen aus dem ersten Gliede unter Entwickelung abnehmender Wärmequantitäten, nämlich $+28$, $+18$ und $+8$; auch ist die Synthese der drei letzteren exothermisch. Sie erfolgt in der That direct, wenn man vom Acetylen ausgeht, durch Einwirkung von Wasserstoff auf dasselbe bei Rothglühhitze; aber sie ist begrenzt durch die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den vier Hydrüren und dem Wasserstoffe, wie dies Vf. früher gezeigt hat.

Der Fall, dass eine erste fundamentale Verbindung aus den Elementen unter dem Einflusse einer fremden Energie mit Wärmeabsorption entsteht und dass dann aus dieser unter Wärmeentwickelung andere Verbindungen entstehen, in denen jene gewissermaassen das Radical abgiebt, dieser Fall ist nicht blos für die Verbindungen des Kohlenstoffes mit dem Wasserstoffe charakteristisch; denn man beobachtet die-

selben Erscheinungen bei der Synthese vieler anderen binären Verbindungen nach multiplen Verhältnissen. So verhalten sich namentlich die Oxyde des Stickstoffes, welche aus dem Stickstoffoxyde unter Wärmeentwickelung entstehen, während dieses selbst als die fundamentale Verbindung bei seiner Synthese auf elektrischem Wege —43,3 Cal. absorbirt. (C. r. **82**. 24.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber einen Dynamit aus Nitroglycerin und Methylnitrat; von Ch. Girard. Wenn Nitroglycerin längere Zeit auf — 10° abgekühlt wird, so erstarrt es und besitzt nachher für sich oder mit absorbirenden Körpern gemischt eine bedeutend verminderte Explosivkraft. Man kann ein solches Product nur dadurch zur Explosion bringen, dass man es in einer sehr festen Umhüllung durch einen Zünder, welcher wenigstens 1 Grm. Knallquecksilber enthält, entzündet, oder indem man es mit einer gewissen Menge Nitroglycerin oder Dynamit mischt, welche bei einer Temperatur von 20—30° aufbewahrt waren; doch gelingt in letzterem Falle die Explosion nicht immer. Endlich sollen derartige Patronen aus gefrorenem Dynamit wieder ihre frühere Explosivkraft annehmen, wenn man sie eine Zeit lang auf 30—40° erwärmt. Allein diese Operation ist sehr gefährlich, da die Zeit der Erwärmung ziemlich lang sein muss. Um diese Uebelstände, welche die Anwendung des Dynamits während des Winters erschweren, zu umgehen, hat Vf. versucht, das Nitroglycerin mit solchen Stoffen zu mischen, welche für sich selbst explosionsfähig sind und das Gefrieren des ersteren verhindern. Als geeignet hierzu hat sich das Methylnitrat erwiesen. Man braucht das Nitroglycerin, bevor man es mit Kieselguhr vermischt, nur mit 10 p. c. Methylnitrat zu versetzen, um es dauernd flüssig zu erhalten und seine Erstarrung selbst bei — 10° zu verhindern. Allerdings ist das Methylnitrat leicht flüchtig, aber mit Nitroglycerin vermischt, verdampft es weit schwerer, und man muss die Mischung schon längere Zeit auf 80°, selbst auf 100° erwärmen, um das Nitrat vollständig zu verdampfen. Da man übrigens jetzt zur Erhaltung der Explosionskraft des Dynamits und zur Vermeidung von Explosionen Dynamitpatronen nicht mehr in Papier-, sondern in Metallhüllen herzustellen beginnt, welche sich fest verschliessen lassen, so wird auf diese Weise eine nachtheilige Veränderung eines mit Methylnitrat gemischten Dynamits nicht stattfinden können. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 106.)

Verwerthung der städtischen und Industrie-Abfallstoffe, mit besonderer Rücksicht auf Desinfection, Städtereinigung, Leichenverbrennung und Friedhöfe; von Ferd. Fischer. Eine sehr umfassende, mit ausserordentlich reichem Literaturverzeichnisse versehene Schrift, welche den genannten Gegenstand von allen Seiten beleuchtet. In der Einleitung behandelt Vf. zunächst die Bakterien und Pilze, spricht dann über Gährung, Fäulniss, Verwesung, sowie über den Antheil, den die niederen Organismen an diesen Processen nehmen. Die Ansichten der Aerzte über die Entstehungs- und Verbreitungsursachen der wichtigsten Infectionskrankheiten werden unter Beifügung genauer Quellennachweise kurz besprochen, und hieran schliesst sich eine Theorie der Desinfection, sowie eine kritische Erörterung aller bis jetzt in Vorschlag oder in Anwendung gebrachten Desinfectionsmittel. Die Schrift geht ferner auf das Leichenverbrennungswesen ein und giebt eine kurze historische Entwickelung desselben bis auf die jüngsten Zeiten. Die weiteren Abschnitte handeln dann von der Zusammensetzung, der Menge und dem Werthe der Abfallstoffe, von den Aborten, sowie von der Verwerthung der Fäcalien. Weiter werden die Abfälle der verschiedenen Industrien (Bergbau und Hüttenwesen, chemische Fabriken, Färbereien, Druckereien und Bleichereien, Woll-, Baumwoll- und Seidenfabriken, Schlächtereien, Gerbereien, Fettextractionen, Leim- und Seifensiedereien, Papierfabriken, Flachsrösten, Stärke- und Zuckerfabriken, Spiritusfabriken und Brauereien) beschrieben und die Mittel zur Verwerthung resp. Beseitigung derselben in übersichtlicher Weise aufgezählt. Endlich giebt Vf. ein reiches Material zur Lösung der Frage, wie der Verunreinigung der Flüsse, des Bodens und der Luft entgegengearbeitet und die nachtheiligen Folgen mancher Industrien beseitigt werden können, ohne dass dieselben in ihrem Betriebe allzusehr beschränkt und geschädigt zu werden brauchen.

Die Aufgabe, welche sich Vf. in dieser Schrift gestellt hat: „eine möglichst vollständige Zusammenstellung der in zahlreichen Büchern und Zeitschriften zerstreuten Arbeiten zu geben, um anzudeuten, was in dieser Richtung bereits geleistet wurde, wie unendlich viel mehr aber noch zu thun übrig ist," hat er sicherlich in vorzüglicher Weise gelöst.

Glanzgold auf Glas, von P. Weisskopf. Nachdem sich das Glanzgold schon lange in der Porcellan-Industrie eingebürgert und fast überall das Polirgold verdrängt hatte, stand der Anwendung desselben auf Glas lange Zeit der Uebelstand im Wege, dass man nicht die geringste Haltbarkeit erzielen konnte. Erst als minder goldreiche Glanzgoldsorten, als die Passauer ist, in den Handel kamen, fand man, dass diese, die ersteren, sich für Glas besser eigneten, als das goldreiche,

auf Porcellan die besten Resultate gebende Passauer Gold. In vorstehendem Satze ist Alles gesagt: Viel goldhaltiges Glanzgold hat auf Glas eine mindere Haltbarkeit als weniger goldhaltiges. Das Porcellan, Steingut etc. hat auf der Oberfläche eine Glasur, welche aus einem sehr leichtflüssigen Glase besteht. Beim Einbrennen des Glanzgoldes schmilzt diese Oberfläche, verbindet sich mit einem Theile Goldes und bindet dasselbe mechanisch. Ein Theil desselben bleibt wohl unverschmolzen auf der Oberfläche, steht jedoch in innigem Zusammenhange mit dem verschmolzenen, und daher die Haltbarkeit. Zum Beweise mögen dienen, dass, wenn man gutes Glanzgold abreibt, darunter die Glasur von damit verschmolzenem Golde roth gefärbt erscheint. Zahlreiche Versuche haben den Vf. gelehrt, dass ein sehr goldreiches Glanzgoldpräparat gar keines Flusses bedarf, um auf Porcellan haltbar zu sein, während ein schwaches Glanzgold selbst mit viel Fluss keine Haltbarkeit gewinnt. Das Glas dagegen ist eine durch und durch homogene Masse, welche beim Einbrennen des Glanzgoldes nicht bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt werden darf, weil man sich dadurch der Gefahr des Verziehens der Gegenstände aussetzt. Nimmt man daher ein stark goldhaltiges Glanzgold, so bildet dieses zwar einen dichten zusammenhängenden Ueberzug, der jedoch, da er nur oberflächlich aufliegt, leicht abblättert. Betrachtet man ein mit Passauer Glanzgold überzogenes Glasstück unter der Loupe, so wird man einen dichten, aus lauter Blättchen, die aufeinander sitzen, bestehenden Körper sehen. Nimmt man einen, mit weniger goldhaltigem Glanzgolde bemalten Gegenstand von Glas unter die Loupe, so sieht man zwar auch einige Blättchen, doch liegen dieselben neben einander auf dem Glase, welche durch den im Golde befindlichen Fluss auf das Glas aufgelöthet sind und daher eine relativ grössere Haltbarkeit besitzen. Glanzgold wird aber aus vorgenannten Gründen auf Glas nie eine so gute Haltbarkeit haben, wie auf Porcellan u. anderen glasirten Thonwaaren. Ein gutes, nicht zu altes Glanzgold enthält an und für sich so viel Fluss, dass es bei richtigem Feuer auf Glas eine genügende Haltbarkeit hat. Hat sich das Wismuthoxyd durch langes Stehen aus dem Golde ausgeschieden, so thut man gut, das Gold mit ein wenig Wismuthoxyd zu vertreiben; doch darf man nie zu viel nehmen, etwa 4 Gran = 0,30 Centigrm. auf 1 Loth Glanzgold. Da beim Verreiben das Glanzgold dick wird und sich schlecht arbeitet, verdünnt man es mit der nöthigen Menge ätherischen Oeles. Am besten eignet sich hierzu die sogen. Goldessenz, bestehend aus 2 Thln. Lavendelöl und 1 Thl. Mirbanessenz (Nitrobenzol).

Als einfache Probe, ob ein Glanzgoldpräparat für Glas geeignet sei oder nicht, dient Folgendes: Man streicht einen Probescherben in gewöhnlicher Stärke und brennt ein. Hat das Gold eine messinggelbe Farbe, so ist es zu stark und muss so weit mit oben genannter Goldessenz verdünnt werden, bis es eine schwach röthliche Farbe und erhöhten Glanz erhält. Es schadet hierbei nicht, wenn man das am Boden suspendirte Gold und den Fluss mit aufschüttelt. Als bester Fluss für Polirgold auf Glas ist Boraxglas zu empfehlen. Man erhält dasselbe, wenn man Borax schmilzt, bis er ganz glasig ist, und dann fein pulvert. Auf 10 Thle. Polirgold nimmt man je nach der Härte des Glases 1 bis 1,6 Thle. dieses Flusses. (Sprechsaal; Pol. Notizbl. 31. 38.)

Technische Notizen.

Ueber die Anwendung des Kali- und Natronwasserglases zum Anstriche auf Holz, Mauerwerk und Metallen. (Schluss aus vor. Nr.) — „Ein anderer und vielleicht der grösste Vorzug der Wasserglasfarben besteht darin, dass sie die damit überzogenen Flächen mehr oder weniger feuersicher machen. Der beste Beweis dieser Thatsache ist in unserer Fabrik in Worms geliefert worden, wo im Innern der Gebäude 4 Glas-Schmelz-Oefen und 2 Chamotte-Oefen aufgestellt sind, deren überschüssige Hitze zum Trocknen feuerfester Steine und mit Wasserglas gewaschener Putzwolle benutzt wird. Bevor das Holzwerk der Gebäude (Balken, Sparren, Bretterböden-Verschläge) mit Wasserglasfarben angestrichen war, entstanden wöchentlich mehrere kleine Brände in den Gebäuden, welche aber bei Tag und Nacht fortgesetztem Betriebe regelmässig bald gelöscht wurden. Nachdem das ganze Holzwerk mit Wasserglasfarbe angestrichen worden, ist kein Fall von Holzentzündung dort mehr vorgekommen. Ferner liegen in unseren Wormser Fabriken, 3,1 Mtr. über den Gusswägen, welche im Betriebe je 25 Ctr. in glühendem Zustande aus den Oefen gelaufenes Glas aufnehmen, Holzbalken, die, mit Wasserglasfarbe gestrichen, diese Gluth aushalten, ohne sich zu entzünden. Wird auf die gestrichenen Balken ein anderer, nicht mit Wasserglasanstrich versehener Holzbalken aufgelegt, so entzündet, wie wir durch Proben constatirt haben, dieser sich sehr rasch. — Die Wichtigkeit eines Wasserglasfarben Anstriches für hölzerne Treppen, Dachstühle, Verschläge etc. bedarf hiernach einer weiteren Hervorhebung nicht. Wollten die Regierungen sich herbeilassen, anzuordnen, dass alle feuergefährlichen Holzbauten mit Wasserglasfarben-Anstrich zu versehen sind, so wäre dadurch dem schnellen Umsichgreifen eines Brandes in vielen Fällen ein sehr wirksamer Widerstand zu leisten. Wenn Feuerwehren stets einen Vorrath von Wasserglas, gewissermaassen als flüssigen Sand besässen, so könnte zum Benetzen brennender Theile davon mit Nutzen Gebrauch gemacht werden; das Mittel wirkt besser als die Löschung durch Bestreuen mit Sand, gegen welchen es dadurch im Vorzuge ist, dass das Wasserglas an den begos-

senen Stellen sofort haftet, die Flächen also übersieht, während feuchter Sand infolge des raschen Trocknens sich nicht gut auf den Flächen hält. Wir sind bereit, auch hierfür den praktischen Beweis zu liefern, und halten in unseren Fabriken in Worms, Berlin, Wien stets geeignete Vorräthe bereit, um selbst Versuche in grösserem Maassstabe anstellen zu können. Zu weiterer Auskunft auf gef. Anfragen sind wir gern erbötig." (Ind.-Bl. 13. 40.)

Ueber das Petri'sche Desinfectionsverfahren; von SCHÜRMANN. Vf. hat das Petri'sche Desinfectionsmittel näher untersucht. Das sogenannte Desinfectionswasser erwies sich dabei als eine alkalisch reagirende, $4^1/_2$procent., etwas Schwefelsäure und Magnesia enthaltende und mit Nitrobenzol parfümirte Lösung von Chlorcalcium. Das Desinfectionspulver, theerartig riechend, im Allgemeinen schwarzbraun und von sehr verschiedenen Korngrössen, liess bei näherer Betrachtung als seine Bestandtheile Sand, Mörtel- und Ziegelbrocken, Steinkohle, Coaks, braune braunkohlen- oder torfartige Substanz und Pflanzentheile, Wurzeln, Stengel, Blätter etc. erkennen. Durch eine Scheidung nach den specifischen Gewichten wurden folgende Theile erhalten: 5,5 p. c. auf Wasser schwimmende Pflanzentheile, 43,5 p. c. auf gesättigter Kochsalzlösung schwimmende braunkohlen- oder torfartige Substanz, nachher als Torf erkannt, stark nach Theer riechend, 51,0 p. c. in gesättigter Kochsalzlösung untersinkend, Steinkohle mit Sand, letzterer machte 16 p. c. aus. — Durch Extraction des Mittels mit Aether wurde das den Geruch Verursachende ausgezogen und als schwerer Steinkohlentheer durch die schwache Reaction bei der Prüfung auf Carbolsäure und die starke bei der auf Naphtalin erkannt. Die Menge lässt sich nicht genau bestimmen; mit dem aus dem Torf in Aether übergehenden Stoffen betrug sie 3,6 p. c., wovon, da reiner Torf den Aether nahezu ebenso dunkel färbte, als das Mittel, dem Theer nicht 1 p. c. zugehören dürfte.

Da PETRI das Vorhandensein von Salzen behauptet hatte, wurde auch auf diese geprüft. Es lösten sich in Wasser 1,3 p. c., davon erwies sich die Hälfte als organische Substanz (und Alkalisalze) und der Rest von $^2/_3$ p. c. als Gyps. Dass diese Substanzen und in solch kleinen Mengen Desinfectionsmittel sind, wird wohl Niemand behaupten wollen. Sie sind auch nicht künstlich zugesetzt, sondern stammen aus dem Torfe. Da nun, wie ein Parallelversuch mit gesiebtem Torfe, der gleichen Effect gab, zeigte, die Wirksamkeit des Mitttels dem in ihm enthaltenen Torfe zuzuschreiben ist, so kann Jeder mit demselben Erfolge, als ob er echtes Petri'sches Pulver (im Preise von 7 M. pro Centner) verwendete, ein Pulver benutzen. das er sich herstellt aus 3 Thln. Torf und 2 Thln. Steinkohlengrus mit $^1/_{20}$ Thl. schwerem Gastheer, nach Belieben vermischt mit Sand oder anderen Abfällen.

Was nun die Desinfection mit trocknem, humushaltigem Material anlangt, wie der Torf es ist, so ist diese gar nichts Neues. Man vergleiche darüber die von SPIESS besorgte deutsche Bearbeitung von BUCHANAN's „The dry earth systems" unter dem Titel: „Das Moule'sche Erdcloset", welches System in der Stadt Lancaster ausgeführt wurde. Es ist hier die Einrichtung getroffen, dass jeden Tag eine Quantität Desinfectionsmittel zugegeben und jedenfalls vorher umgerührt wird. Man hat also auch hier einen Vorrath von Desinfectionsmitteln. Bei PETRI ist er nach Obigem grösser und die Rührvorrichtung vollkommener. Bei der sonst vollkommenen Analogie zwischen beiden Verfahren sind auf das Petri'sche System die sämmtlichen Befürchtungen zu übertragen, die von dem Erdclosete zu hegen sind, der Vortheile ist es aber auch in gleicher Weise theilhaftig. Da nun auch die Anwendung des Torfes nicht neu und PETRI eigenthümlich ist, so beschränkt sich die Erfindung PETRI's auf: 1. Vereinfachung des Mechanismus, da die Rührschnecke nicht leicht in Unordnung gerathen kann; 2. Verwendung der mit Torf und anderen Brennmaterialabfällen gemischten und in Ziegelform gebrachten getrockneten Fäcalien als Brennmaterial. Aber auf diese Neuerungen scheint er keineswegs das Hauptgewicht und den Schwerpunkt seines Systems zu legen. Da er unter Anwendung des Pulvers ausserdem Poudrette macht, und durch Abfuhr zu entfernende Tonnen oder Grubeninhalt mit der Flüssigkeit desinficirt, auch die Zusammensetzung der Mittel geheim zu halten bemüht ist, so hat es ganz den Anschein, als ob er in dem Vertriebe und der Anpreisung derselben seine Hauptaufgabe sieht. Hält man mit der oben angegebenen Zusammensetzung der Mittel ihren Preis zusammen, so kann man sich der Ueberzeugung nicht erwehren, vor einem Geheimmittelhandel zu stehen. (D. Vrtljhrschr. f. Ges.-Pflege; D. Ind.-Z. 1876. 55.)

Quecksilber-Reduction in Californien. Die anscheinend unvermeidlichen Quecksilberverluste beim gewöhnlichen Reductionsverfahren haben PATERA veranlasst, sorgfältige Versuche in einer ganz neuen Richtung vorzunehmen, um diesem Uebelstande abzuhelfen. Er brachte zwei Processe auf nassem Wege und eine Modification des bisher üblichen Verfahrens in Vorschlag. Der erste Process auf nassem Wege besteht in der Umwandlung des natürlichen Zinnobers in Quecksilbersubchlorid durch Kupferchlorid, Lösung des Subchlorides in unterschwefligsaurem Natron u. Fällung des reinen Zinnobers durch Schwefelnatrium. Der zweite Process ist auf die Löslichkeit des fein gepulverten Zinnobers in einer alkalischen Lösung von Schwefelnatrium gegründet, aus welcher ihn ein Ueberschuss von Wasser präcipitirt. Da beide Processe sehr langwierig sind, viel Aufmerksamkeit erheischen und grosse Kosten verursachen, so konnten sie nicht zu allgemeiner Anwendung gelangen, und dieselben Gründe sprechen auch gegen PATERA's Verfahren der Reduction auf trocknem Wege. Dieses ergiebt zwar geringere Quecksilberverluste als der gewöhnliche Brennprocess, allein es ist schwierig durchzuführen und die Kosten desselben sind beträchtlich; zudem bedingt es ein

grösseres Arbeiterpersonal zum Füllen und Entleeren der eisernen Retorten, welche durch die Einwirkung der heissen Luft und der schwefelsauren Dämpfe stark corrodirt werden.

In Californien werden, wie T. P. SIEVEKING in der Mining and Scientific Press von San Francisco mittheilt, fast unausgesetzt Versuche gemacht, um den europäischen Process der Quecksilberreduction zu verbessern. Da die Verwendung von Retorten bekanntlich nur bei sehr reichen Erzen durchführbar ist und viel Zeit, Aufmerksamkeit und Kosten erfordert, die Almadenöfen aber, in welchen allerdings grosse Quantitäten von Erzen unter der gleichzeitigen Einwirkung von Feuer u. Luft behandelt werden, verschiedene Nachtheile haben, wie namentlich eine unvollkommene Condensation und den Zeitverlust beim zeitweiligen Kaltstellen der Oefen behufs Entfernung der Abbrände und Auffüllung frischer Erze, so ist man in Californien zur Construction von ununterbrochen arbeitenden Oefen geschritten.

Von denselben sind derzeit zwei Arten in Thätigkeit. Bei der einen, zu welcher die Systeme von LUCKHARDT, GREEN, KNOX, OSBORN u. JANIN gehören, ist die Feuerung von den Erzkammern getrennt. Bei der anderen werden Brennstoff und Erz gemengt aufgegeben.

Die allgemeinen Grundsätze, auf denen alle diese Oefen beruhen, sind ziemlich die gleichen. Die Erze werden bei der Gicht aufgefüllt und nach erfolgtem Ausbrennen an der Sohle ausgezogen, sind daher während des Herabsinkens der Action der Hitze ausgesetzt und die Quecksilberdämpfe werden mittels eines Ventilators in ein System von Condensatoren gejagt. Der Unterschied bei diesen Oefen besteht nur in der Anzahl der Feuerungen, in den zur Communication derselben mit den Erzkammern bestehenden Vorrichtungen und in den Mitteln zur Regulirung des Luftzuges und zur Extraction der Dämpfe. Alle diese Oefen besitzen, wenn sie richtig construirt sind, die gleichen Vortheile und Nachtheile. Sie gestatten die Verarbeitung grosser Erzmengen mit geringen Kosten und erheischen keine so unausgesetzte Aufmerksamkeit wie die Retortenöfen; allein sie sind nicht ohne Mängel, da es fast unmöglich ist, die Hitze in dem erforderlichen Maasse zu regeln.

Es ist unmöglich, den wirklichen Quecksilberverlust bei den californischen Quecksilberhütten festzustellen, da bisher Proben von den einzelnen Erzen vor dem Brennen nicht genommen wurden. Die Oefen, in welchen die mit Coaks gemengten Erze gebrannt werden, geben sehr ungenügende Resultate. SIEVEKING hält dafür, dass die Ungewissheit über die Quecksilberverluste die Einführung neuer Systeme in Californien ungemein erschwere. Er lenkt aber nun die Aufmerksamkeit auf sein eigenes System, durch welches ein grosser Theil der erwähnten Nachtheile beseitigt wird, während es gleichzeitig den grossen Vortheil besitzt, jede Möglichkeit einer Quecksilbervergiftung hintanzuhalten.

Wenn feingepulverter Zinnober der Wirkung einer Lösung von Kupfersubchlorid in Salzwasser in Gegenwart von Kupfer oder einer Kupferlegirung oder Zink ausgesetzt wird, so wird das Quecksilber reducirt und bildet, mit dem Kupfer verbunden, ein Amalgam, aus welchem dasselbe in der Folge leicht gewonnen werden kann. Versuche, welche mit Erzen der Neu-Almaden-Mine, der American Mine, Sulphur Bank Mine und Rattlesnake Mine abgeführt wurden, haben gezeigt, dass der Quecksilberverlust hiebei sehr gering ist und bis auf 5 bis 2 p. c. herabgedrückt werden könne, wenn das Erz fein gepulvert ist. Die Erze werden in hölzernen Fässern mit der gewärmten Lösung übergossen, das Kupfer hineingethan und die Fässer dann 12 Stunden lang gedreht, worauf der Process beendet ist. Die Trennung des Amalgams geschieht in der Folge auf dieselbe Weise wie beim Gold und Silber. Was die Kosten des Verfahrens anbelangt, so sind jene des Mahlens der Erze und des dabei verloren gehenden Kupfers die bedeutendsten darunter. Die Kosten des Mahlens bleiben stets die gleichen; aber der Kupferverlust hängt ganz von dem Quecksilber ab, welches in den Erzen enthalten ist, und kann mit circa 40 p. c. vom Gewichte desselben angenommen werden, so dass, wenn der Werth des Kupfers zu jenem des Quecksilbers wie 1 zu 4 gesetzt wird, die Kosten des verwendeten Kupfers sich auf 10 p. c. von dem Werthe des Quecksilbers belaufen dürften.

Hierzu giebt PATERA folgende Anmerkung. Dieses von T. P. SIEVEKING vorgeschlagene Verfahren ist der Silbererz-Amalgamation mit Chlorirung auf nassem Wege nachgebildet, dasselbe lässt nach flüchtiger Betrachtung, bei der anscheinend grossen Aehnlichkeit der beiden Processe auch günstige Erfolge hoffen, doch bei einem näheren Eingehen in die Details schwindet diese Aehnlichkeit mehr und mehr, und mit ihr schwindet die Hoffnung auf vortheilhafte Ausführbarkeit des Processes.

Die Einwirkung einer Lösung von Kupferchlorür in Salzwasser auf feinvertheilten Zinnober ist eine sehr langsam vor sich gehende, und die Einwirkung von metallischem Kupfer auf Quecksilberchlorür ist eine keineswegs energische. Bringt man blankes metallisches Kupfer mit feingepulvertem Zinnober-Erz und einer kupferchlorürhaltigen Kochsalzlösung zusammen und schüttelt man das Gemenge längere Zeit, so überzieht sich das Kupfer allerdings nach und nach mit einer Amalgamschicht, ein grosser Theil des Quecksilbers wird aber als schwarzes Pulver gefällt und bleibt mit dem neugebildeten Schwefelkupfer bei den Erzrückständen und reichert dieselben an.

Das mit Amalgam überzogene Kupfer scheint auf das noch vorhandene Quecksilberchlorür nicht, oder nur sehr langsam weiter einzuwirken.

Bei dieser Operation tritt die Unähnlichkeit der beiden Processe am schärfsten hervor. Bei der Silber-Amalgamation wird das ausgeschiedene feinvertheilte Silber von dem reichlich vorhandenen flüssigen Quecksilber, zu dem es ein grosses Vereinigungsstreben hat, aufgenommen, während bei dem Processe von SIEVEKING das als zartes Pulver ausgeschiedene Quecksilber sich mit dem festen

Kupfer, zu dem es überdies nur geringe Verwandtschaft besitzt, verbinden soll. Bekanntlich amalgamirt sich Kupfer nur sehr schwierig, und ein blankes Kupferblech kann längere Zeit mit metallischem Quecksilber in Berührung sein ohne angegriffen zu werden. SIEVEKING schlägt auch die Anwendung von Zink an Stelle des Kupfers vor. Zink amalgamirt sich wohl weit leichter als Kupfer, aber hier tritt wieder der fatale Umstand ein, dass das Kupfer der Lauge durch das Zink reducirt wird, der Process ist dann unterbrochen und das Kupfer geht in den Erzrückständen verloren.

Sollten aber alle die angeführten Hindernisse überwindlich sein, woran PATERA jedoch entschieden zweifelt, so hält er diesen Process dennoch für complicirter und kostspieliger als den von ihm (C.-Bl. 1874. 409) vorgeschlagenen.

Vergleicht man die verschiedenen Operationen bei beiden Processen, so findet man:

1. Das Zerkleinern der Erze muss beim Processe des von SIEVEKING ein sehr vollkommenes sein, sonst wirken die chemischen Agentien nicht in der gewünschten Weise ein. Bei P's. Verfahren genügt eine Zerkleinerung bis zu einer Korngrösse von 2—3 Mmtr.
2. Das Füllen des Ofens durch einen Fülltrichter erfordert nicht mehr Zeit und Arbeitskraft als das Füllen der Fässer.
3. Das Heizen des Ofens wird allerdings mehr Kosten und Löhne erfordern als das Beaufsichtigen der Fässer, ebenso wird
4. das Entleeren der Oefen mehr Arbeitskraft erfordern als das Entleeren der Fässer.

Mit diesen vier Operationen werden bei P's. Ofen nahe 90 p. c. von dem im Erze enthaltenen Quecksilber als Metall gewonnen, es bleibt nur noch die Verarbeitung der Zwischenproducte, was, da dieselben einen Halt von beiläufig 80 p. c. haben, nicht von Belang ist. Bei SIEVEKING's Processe folgt aber noch:

5. Das Verwaschen der Rückstände.
6. Das Ausglühen des Amalgams.
7. Das Wiederherstellen der Kupferlauge.

Bei jeder dieser Operationen bieten sich noch mannigfaltige Schwierigkeiten, deren in dem Aufsatze keine Erwähnung geschieht. So z. B. wird beim Verwaschen der Rückstände durch das Verdünnen mit Wasser das Kupferchlorür, welches im Ueberschusse vorhanden sein muss, herausgefällt und muss, um die Kosten des Processes nicht gar zu gross zu machen, wieder gewonnen werden. Beim Ausglühen des Amalgams erhält man das Kupfer je nach der Vollkommenheit des Luftabschlusses mehr oder weniger oxydirt, und dasselbe ist in diesem Zustande nicht fähig sich zu amalgamiren. (Oest. Ztschr. **24**. 17.)

Das Abspringen des Leimes zu verhindern. Das Abspringen des Leimes erfolgt bekanntlich häufig bei grosser Trockenheit oder wenn vollends geleimte Gegenstände der Ofenwärme ausgesetzt sind. Dieser oft sehr lästigen Unannehmlichkeit kann durch einen Zusatz von Chlorcalcium zum Leim vorgebeugt werden. Das Chlorcalcium (ein sehr zerfliessliches Salz) verhindert nämlich den Leim, bis zum spröden Zustande auszutrocknen. Ein so versetzter Leim hält auch auf Glas, Metall und dergl., und kann zum Aufkleben von Etiquetten benutzt werden, ohne dass diese abspringen. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **14**. 631.)

Kiesabbrände zur Reinigung von Leuchtgas, nach E. SOSTMANN. Die in chem. Fabriken als Nebenproduct bei Seite geworfenen Kiesabbrände lassen sich mit gutem Erfolge zu obigem Zwecke verwenden. Vf. reinigte damit ein Leuchtgas, welches aus gleichen Theilen böhmischer Braunkohle und Steinkohle dargestellt war und stets einen sehr belästigenden grossen Gehalt an Schwefelkohlenstoff und schwefliger Säure besass. Man wandte ein Gemisch von Sägespänen, trocken gelöschtem Kalk und Kiesabbränden an. Auch zur Desinfection von Latrinen wird das Material empfohlen. (D. Ind.-Ztg. 1876. 27.)

Hohofensystem mit Luftschacht, von G. RAISKY. Die Priorität der Anwendung von Luftschächten bei den Eisenhohöfen kommt nach dem Vf. nicht MASSENETZ zu, da bereits im Jahre 1860 von LAURENT ein Hohofen mit Luftschacht zu Rositz nach einer Copie des in Chatelineau schon bestandenen derlei Ofens erbaut wurde. Die Zeichnung zeigt jedoch, dass nur der obere Theil desselben mit einem Luftschachte versehen sei, welcher zudem nicht unmittelbar den Kernschacht, wie dies bei MASSENETZ's Construction der Fall und von Wesenheit ist, umgiebt; vielmehr ist der Kernschacht von einem 0,5 Mtr. starken Rauchschachte umgeben und dadurch unzugänglich. (Oesterr. Zeitschr. **24**. 9.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 10. **Chemisches** 8. März 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Chemische Winke für praktische Verwendung der Salicylsäure, von H. Kolbe. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. Setschenow, Ueber die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen. Ausführl. Abhandlung. (Mem. de l'Acad. de St. Petersb. **22.** Nr. 6; C.-Bl. 1875. 97.)

R. Vogel, Ueber die *Natur und die Gesetze der chemischen Wirkungen.* (Chem. News 32. 306.)

Al. Naumann, Ueber *Zersetzung von Kalialaunlösungen bei* 100°. (Ber. Chem. Ges. 8. 1630.)

C. T. Blanshard, Ueber die *Stellung und den Charakter des Quecksilbers u. Kupfers,* gegründet auf deren Atomgewichte. (Chem. N. **32.** 151.)

L. Pfaundler, Ueber das *Wachsen und Abnehmen der Krystalle* in ihrer eigenen Lösung und in der Lösung isomorpher Salze. Vf. erwidert zunächst auf zwei Einwendungen, welche Lecoq de Boisbaudran gegen seine Theorie der gleichzeitigen Lösung und Krystallisation erhoben hat (C.-Bl. 1875. 499), indem er mehrere Experimente angestellt hat, welche zeigen, dass Krystalle eines isomorphen Salzes in gesättigter Lösung, sowohl eines leichter löslichen als auch eines schwerer löslichen Salzes angegriffen und theilweise gelöst werden. Er weist dann darauf hin, dass schon 1866 v. Hauer damit übereinstimmende Thatsachen veröffentlicht habe. Es wird dann weiter gezeigt, dass die höchst beachtenswerthen Arbeiten dieses Gelehrten mit der Theorie des Vf's. im besten Einklange stehen und dieselbe mehrfach unterstützen. Schliesslich präcisirt Vf. das Verhältniss seiner Ansichten zu denen von Lecoq de Boisbaudran in vier Sätzen. Es wird dabei besonders hervorgehoben, dass die Ansicht des Letzteren, dass zwischen der Temperatur (oder Concentration), bei welcher eine Krystallfläche wachse, und jener, bei welcher sie sich löse, ein Intervall liege, innerhalb dessen der Krystall unverändert bleibe, mit der Theorie des Vf's. nicht nothwendig im Widerspruch stehen müsse. (Wien. Anz. 1875. 215.)

L. Meyer, *Vorlesungsversuch zur Erklärung der Verdampfung ohne Schmelzung.* Es lässt sich leicht zeigen, dass gewisse Körper, die bei gewöhnlichem Drucke verdampfen, ohne zu schmelzen, unter höherem Drucke dennoch schmelzen, oder dass andere, die bei gewöhnlichem Luftdrucke vor dem Verdampfen schmelzen (z. B. Jod), bei niederem Drucke nicht erst schmelzen, sondern sogleich verdampfen. Man schliesst zu diesem Zwecke die Substanzen in vorher evacuirte Röhren ein. (Ber. Chem. Ges. **8.** 1627.)

3. Anorganische Chemie.

J. v. Janovsky, Zur Kenntniss der *Arsenverbindungen.* Durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphortrichlorid, sowie von Phosphorwasserstoff auf Arsenchlorid entsteht eine Verbindung, deren empirische Formel durch $(PAs)_n$ ausgedrückt werden kann. Das Moleculargewicht konnte bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Doch geht aus den Reactionen hervor, dass n wahrscheinlich = 1 zu setzen ist. Bei Gegenwart von Wasser erhält man ein Oxyd von der constanten Zusammensetzung $As_2P_2O_3$. Durch Be-

handlung des Phosphorarsens, PAs, mit Chlor und Brom erhielt man Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid, resp. die entsprechenden Tribromide. Diese, sowie die folgenden Versuche wurden lediglich zum Zwecke der Feststellung der Valenz des Arsens unternommen. Die directen Versuche, Arsen mit mehr als drei monoaffinen Elementen oder Resten zu sättigen, schlugen bisher bekanntlich fehl. Vf. hat die Arbeiten Mayrhofer's (1871. 433) mit grösster Vorsicht wiederholt und immer nur Arsentrichlorid erhalten. Vf. hat nun einen anderen Weg behufs der Synthese von $AsCl_5$ eingeschlagen, nämlich den der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphorpentachlorid, welches auf 0° C. erkaltet war. Auch bei dieser Reaction erhielt er nicht das gehoffte Resultat; der Process, der dabei stattfindet, ist ein wesentlich anderer. Das Phosphorpentachlorid schmilzt, verwandelt sich in Phosphortrichlorid, während Salzsäure entweicht u. eine braunschwarze Substanz ausgeschieden wird, welche als fester Arsenwasserstoff betrachtet werden muss. Die Formel desselben hat Vf. früher zu AsH bestimmt und zugleich die Bildungsweise beschrieben (1873. 434). Bei weiterer Einwirkung resultirt dann durch Reaction des Arsenwasserstoffes mit Phosphortrichlorid Phosphorarsen und HCl. Da hiernach auch dieser Versuch zu einem negativen Resultate geführt hat, so versuchte Vf. die Valenz des Arsens durch Sättigung mit polyvalenten Atomen, deren Valenz bekannt ist, zu ermitteln. Der erste diesbezügliche Versuch, nämlich die Reaction zwischen Phosphortrichlorid und Arsenwasserstoff, giebt keinen genügenden Schluss, einerseits weil die Pentavalenz des Phosphors selbst noch nicht direct nachgewiesen ist, andererseits weil die Gruppe PAs, wie aus dem Früheren ersichtlich, bei der Einwirkung von Cl, Br, J zerfällt. Vf. versuchte daher die Sättigung des Arsenatoms mit Titan, Bor, Wismuth, Silicium, Zinn, sowie mit organischen Resten zu bewerkstelligen, und zwar wählte er als Grundlage das Verhalten des Arsenwasserstoffes und Arsenchlorids. Da er indess noch keine genauen Resultate, nämlich solche, die analytisch und synthetisch übereinstimmend wären, erhalten hat, so wird er später, wenn diese Arbeiten vollendet sind, dieselben veröffentlichen. Bezüglich der Sättigung des Arsens mit organischen Resten hat er die Einwirkung des Arsenwasserstoffes auf CH_3J, C_2H_5J, C_2H_4Br, wie auch des C_6H_5Br, ferner die Reaction des CH_3ONa und C_2H_5ONa auf Arsenchlorid untersucht. Bei dieser letzten Reaction erhielt er Arsenigsäureäther und stehen seine diesbezüglichen Resultate im Widerspruche mit der von Crafts (C.-Bl. 1868. 56) ausgesprochenen Behauptung, es resultire auf diesem Wege kein Arsenäther. Cr. beschrieb seine Darstellungsmethode nicht ausführlich, sondern erwähnt nur, er hätte die Verbindung des Arsenchlorids mit Alkohol auf Natriumalkoholat einwirken lassen. Vf. bediente sich ätherischer und alkoholischer Lösungen bei 0° C. und erhielt als Product Chlornatrium und eine Lösung von Arsenäther in Aether, welche beide er durch fractionirte Destillation trennte — es blieb Arsenäther u. zwar — $As(OC_2H_5)_3$ zurück, der mit dem von Cr. beschriebenen und untersuchten als vollkommen identisch bezeichnet werden muss. So viel Vf. bis jetzt aus seinen Versuchen schliessen kann, ist der Maximalwerth des Arsens = III, zu H = I.

Schliesslich stellte Vf. Erwägungen an über die Frage der Zulässigkeit einer *Variabilität der Valenz*. Wenn man die Valenz als den Quotienten des Aequivalentgewichtes in das Atomgewicht bezeichnet, so muss dieser nothwendig constant sein, wenn das Aequivalentgewicht eine constante Grösse ist. Aus den Arbeiten von Joule, Lenz und Boscha (Pogg. Ann. **101**. 103) ergiebt sich die Relation $EQ = JH$, wo E das mechanische Wärmeäquivalent, Q die dem Elektrolyten entsprechende Wärmebindung und J die Intensität des Stromes bedeutet. H ist die Potentialabnahme ($V_1 - V_2$), die während der Elektrolyse Statt findet. Mit Zuhülfenahme des Faraday'schen Gesetzes ergiebt sich, wenn a_e das elektrochemische Aequivalent (nämlich die in der Zeiteinheit durch die Stromeinheit ausgeschiedene Menge des Elektrolyten), a das chemische Aequivalent und W die Aequivalentwärme bedeutet.

$$Q = J \cdot \frac{a_e}{a} W \text{ const.} \quad EQ = EJ\frac{a_e}{a} \cdot W. = JH$$

woraus sich $a = E \cdot \frac{a_e}{H} \cdot W$ berechnet. Da nun die Werthe a_e, E, W, H, constant sind, so muss offenbar a also das chemische Aequivalent ebenfalls constant sein, somit auch der Quotient aus beiden, d. h. die Valenz. Vf. führt dies an, um der Einwendung zu begegnen, dass aus seinen Versuchen nur die Trivalenz des Arsens folgt, nicht aber die mögliche Pentavalenz ausgeschlossen ist. Die directen u. indirecten synthetischen Versuche führen zu dem Maximalwerthe = III. und ist die Annahme eines höheren Werthes bis jetzt willkürlich. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1636.)

C. Kern, *Verhalten von Rhodankalium zu Palladiumsalzen.* (Ber. Chem. Ges. **8**. 1684.)

4. Organische Chemie.

N. Grabowsky und **L. Saytzeff**, Ueber *Brombutylen* und *Butylglykol* aus normalem Butylalkohol. Das erhaltene Brombutylen siedete bei 164—165°. Farblose Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke, die sich bei der Destillation ein wenig zersetzt. Ausdehnungscoëfficient von 1 bis 20° = 0,00082. Der daraus erhaltene Glykol siedet bei 191 bis 192° (747,1 Mmtr.). Bei der Oxydation mittels Salpetersäure erhielten die Vff. Glykolsäure und Glyoxylsäure, es bildet sich jedoch entweder nicht, oder nur in sehr geringen Mengen α-Oxybuttersäure. (Ber. Chem. Ges. 8. 1682.)

A. Buttlerow, Ueber die *Verwandlung einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die ihnen entsprechenden Alkohole.* Indem Vf. sich auf die Beobachtung stützte, dass das Heptylen aus dem Pentamethyläthyl bei andauernder Berührung mit Wasser, Alkohol und Salpetersäure in das Hydrat des Pentamethyläthyls übergeht, versuchte er die Wirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das flüssige Isobutylen. Findet diese Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur Statt, so bildet sich Trimethylcarbinol, wird dagegen das Gemenge in zugeschmolzenen Röhren erwärmt, so entsteht Diisobutylen. (Ber. Chem. Ges. 8. 1683.)

A. Saytzeff, Ueber *Diallylcarbinol aus Jodallyl, Zink und Ameisenäther.* Aus dem Jodür des auf diese Weise erhaltenen Carbinols will Vf. mittels Jodallyl und einem Metall einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Triallylformen) erhalten und denselben mit den bekannten derselben Formel vergleichen. (Ber. Chem. Ges. 8. 1682.)

S. Kanonnikoff und **A. Saytzeff**, Darstellung eines *secundären Alkohols mit Radicalen von Aethyl und Allyl.* Zink, Jodäthyl, Jodallyl und Ameisensäureäther werden der Einwirkung unterworfen. Die aus dieser Reaction entstehende Verbindung erwies sich als *Diallylcarbinol.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1682.)

N. Lubawin, *Zersetzung von Aldehydammoniak.* Dieselbe wird nach dem Vf. durch die Kohlensäure der Luft bewirkt. Diese verdrängt einen Theil des Aldehyds, der aus dem übrigen Aldehydammoniak in Reaction tritt und wahrscheinlich *Oxaldin* bildet. Wenn Trimethylamin auf Aldehyd in wasserfreiem Aether einwirkt, so scheidet sich Wasser ab und es bilden sich Condensationsproducte des Aldehyds. (Ber. Chem. Ges. 8. 1684.)

A. Popoff, Ueber die *Oxydation des Isopropylhexylketons.* Dieses Keton wurde von A. Fuchs im Warschauer Laboratorium durch Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Isobuttersäure und Oenanthylsäure dargestellt. Man wendet bei dieser Reaction einen Ueberschuss des ersteren Salzes an. Dieses Keton, $C_{10}H_{20}O$, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruche, die zwischen 200 und 210° siedet. Bei der Oxydation derselben erhält man Oenanthylsäure, Essigsäure, Aceton und Kohlensäure. (Ber. Chem. Ges. 8. 1683.)

C. Liebermann, Ueber *Orcein.* Bei einer früheren Untersuchung (1874. 279) hat Vf. gezeigt, dass das aus Orcin entstehende Orceïn nicht die von Gerhardt aufgestellte Formel $C_7H_7NO_3$ besitzt, sondern aus zwei Farbstoffen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_5$ besteht. Der erstere würde sich nach der Gleichung

$$2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3H_2O$$

bilden, der zweite durch weitere Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf den ersteren entstehen:

$$C_{14}H_{13}NO_4 + NH_3 + O = C_{14}H_{12}N_2O_5 + 2H_2O.$$

Den letzteren erhält man daher reichlicher bei sehr lange dauernder Einwirkung des Ammoniaks. Beide Farbstoffe sind lebhaft kantharidenglänzende amorphe Substanzen und in ihrem Aeusseren nicht unterscheidbar. Die prachtvoll purpurnen alkalischen Lösungen sind für die erste Substanz röther, für die zweite blauer. Der zweite Farbstoff ist in Alkohol, vorzüglich aber in ammoniakalischem Wasser schwerer löslich als der erste. Vf. hatte seinen ersten Versuchen zufolge gehofft, auf letztere Eigenschaft eine Trennung beider Farbstoffe gründen zu können, allein weder diese noch andere Trennungsmethoden führten zum Ziele. (Ber. Chem. Ges. 8. 1649.)

C. L. Jackson und **W. Lowry**, Ueber *substituirte Benzylverbindungen.* — *Parabrombenzylbromid*, $C_6H_4Br.CH_2Br$, wurde nach dem Verfahren gewonnen, welches Neuhof zur Darstellung des Chlorbenzylchlorids angewendet hat, nämlich durch Einleiten von Bromdämpfen in den Dampf von siedendem Parabromtoluol. Es ist ein weisser fester Körper, welcher aus Alkohol leicht in langen Nadeln krystallisirt. Geruch angenehm aromatisch, reizt aber Augen, Nase und Schlund in heftiger Weise, sublimirt leicht und verbrennt mit russender, schwach grün gesäumter Flamme; unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol wenig, in heissem reichlich löslich, auch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. Toluol löslich. Mit Natriumacetat tritt Wechselzersetzung ein, wahrscheinlich unter Entstehung von *Brombenzylacetat.* Aehnliche Verbindungen stellte Vf. aus Ortho- u. Metabromtoluol dar. (Ber. Chem. Ges. 8. 1672.)

W. Hempel, Beitrag zur Beurtheilung der *Salicylsäurefrage.* (Ber. Chem. Ges. 8. 1657.)

Al. Brückner, Ueber *Dinitroparatoluylsäure aus Paratoluylsäure*. (Ber. Chem. Ges. 8. 1678.)

V. Merz und **K. Schelnberger**, Ueber *aromatische Nitrile*. Die Vff. haben in einer kurzen Notiz (1875. 597) erwähnt, dass die halogenirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und Blutlaugensalze bei hoher Temperatur Nitrile liefern. Relativ leichter erfolgt die Wechselwirkung zwischen Cyansilber und gejodeten aromatischen Kohlenwasserstoffen — nämlich von ungefähr 300° an; der Art sind Benzonitril und p-Toluonitril, resp. Benzoësäure und p-Toluylsäure erhalten worden. Muthmaasslich werden ferner die Versuche mit halogenirten und zugleich nitrirten Kohlenwasserstoffen ein gangbares Resultat geben. Erhitzt man Benzol und Cyanquecksilber auf ca. 400°, so entsteht, wie der Bittermandelölgeruch, dann die weiterhin erlangte Benzoësäure zeigt, neben Blausäure etwas Benzonitril. Dieses, bezüglich die Benzoësäure ergiebt sich leichter, wenn man Benzoldampf u. Cyangas durch ein glühendes Rohr leitet. War nun die Ausbeute auch keineswegs beträchtlich, so lieferten doch z. B. ungefähr 160 Grm. Benzol bei einmaliger Destillation, Verseifung etc. genug Benzoësäure, um sie als solche genau zu verificiren, im Silbersalze zu controlliren und ausserdem ein gut zeigbares Präparat übrig zu behalten. Es ist hiernach sicher, dass das Cyangas, wenngleich erst bei höherer Temperatur nach Art des Chlors u. Broms auf das Benzol einwirkt. Auch das Naphtalin wird c. p. durch das Cyangas angegriffen und zwar, wie es scheint, in analoger Weise. Vff. hoffen über die hier einschlägigen Reactionen bald ausführlicher berichten zu können und wünschen die nunmehr nahe gelegten Versuche über das Verhalten der Cyanhalogenverbindungen zu Kohlenwasserstoffen vorbehalten zu haben. (Ber. Chem. Ges. 8. 1630.)

J. de Montgolfier, Ueber die *Camphinsäure*. Diese Säure soll, wie Berthelot (Ann. Chim. Phys. [3] 56. 78) angegeben hat, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher entstehen. Ihre Existenz wurde später durch Kachler (1872. 266) angezweifelt, doch hält Berthelot und bald darauf Montgolfier (1872. 534. 645) jene Angabe aufrecht. Montgolfier veröffentlicht jetzt folgende neue Untersuchung. Die Säure kann durch Oxydation des Camphers nach der Formel $C_{20}H_{16}O_2 + O_2 = C_{20}H_{16}O_4$ entstehen; allein es ist bis jetzt nicht gelungen, eine derartige Oxydation durch Einwirkung von freiem Sauerstoff zu erzielen. Vf. hat dieselbe ausgeführt, indem er Sauerstoff auf Natriumcampher (ein Gemenge von Campher u. Natriumcamphol) einwirken liess. Wenn man eine Lösung von Natriumcampher in Benzin mit Sauerstoff in einer Röhre einschliesst und auf 100° erhitzt, so ist der Sauerstoff nach Verlauf einiger Stunden völlig absorbirt. Um grössere Mengen Sauerstoff zur Absorption zu bringen, kann man einfach einen Strom trocknen Sauerstoffs in eine Lösung von Natriumcampher in Benzol einleiten. Man erhält das Gemenge bei gelindem Sieden, worauf sich dasselbe stark bräunt. Nach vollendeter Operation destillirt man den grösseren Theil des Benzols ab, nimmt mit Wasser auf etc. Es entsteht hierbei keine Campholsäure, wenigstens nicht unter den Bedingungen, unter denen Vf. arbeitete. Seine Versuche dauerten immer nur einige Stunden. Die Camphinsäure ist aber nicht das einzige Reactionsproduct, sondern es entsteht zu gleicher Zeit ein festes Harz und Camphersäure. Wenn man die alkalische Lösung dieser Substanzen mit einer Säure versetzt, so scheidet sich zuerst das Salz ab und schliesst den grösseren Theil der Campheräure ein, darauf die Camphinsäure, u. zuletzt bleibt in den Mutterlaugen nur noch ein wenig Campheräure gelöst.

Camphinsäure. Durch Wechselzersetzung entsteht ein Kupfersalz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}CuO_4$; dasselbe bildet ein grünes bei 140° unverändert bleibendes Pulver, welches in höherer Temperatur zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt und sich darauf zersetzt. Es ist theilweise in starkem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform löslich. Seine alkoholische Lösung ist schön grün und aus ihr scheidet sich das Salz als eine dicke, zuerst schwarze Flüssigkeit ab, welche nach dem Trocknen grün und brüchig erscheint. Die Formel dieses Salzes ist $C_{20}H_{16}O_4.2C_{20}H_{15}CuO_4$. Alkohol zersetzt hiernach das normale Kupfersalz in ein saures Salz und in ein unlösliches Product, welches wahrscheinlich ein basisches Salz ist. Die Eigenschaften der durch directe Oxydation erhaltenen Säure sind ganz dieselben, welche Vf. früher gezeigt hat. Sie ist eine klebrige, mehr oder weniger gefärbte Masse, schwerer als Wasser und darin beinahe unlöslich, löslich in Alkohol etc. Ihr Kupfersalz besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das genannte. Die auf gewöhnlichem Wege erhaltene Camphinsäure und das durch Oxydation von Natriumcampher erhaltene Product sind daher identisch.

Campheräure. Wenn man das Harz, welches, wie erwähnt, die Campheräure zum grössten Theile zurückhält, destillirt, so geht letztere als Anhydrid über, zugleich mit klebrigen Kohlenwasserstoffen, die durch eine Zersetzung des Harzes entstehen. Das Product schmilzt bei 213—215°. Bei der Analyse erhielt man die Formel $C_{20}H_{14}O_6$, welche dem Campheräureanhydrid entspricht. Dasselbe ist wenig löslich in kaltem Alkohol, löslicher in siedendem und setzt sich daraus beim Erkalten in langen Nadeln ab; in kalten Alkalien ist es unlöslich, langsam löslich beim Erwärmen. Versetzt man diese Lösung mit Salpetersäure, so erhält man gewöhnliche, bei 183° schmelzende Campheräure, welche beim Er-

hitzen in Wasser und ein krystallinisches Sublimat zerfällt; letzteres kann in warmem Alkohol gelöst werden und aus dieser Lösung scheidet sich das Anhydrid wieder in Form langer Nadeln ab. Hierdurch ist die Camphersäure hinreichend charakterisirt. Das Harz, welches ausser diesen beiden genannten Producten entsteht, ist fest, brüchig, bei 100° schmelzbar und zersetzt sich bei 250°. Eine weitere Untersuchung konnte damit nicht ausgeführt werden.

Man erhält hiernach durch directe Einwirkung von freiem Sauerstoff zwei Säuren, welche bisher nur durch nascirenden Sauerstoff dargestellt werden konnten. Diese Reactionen bestätigen die Aldehydnatur des Camphers. Um diese Untersuchungen abzuschliessen, hat Vf. versucht, die Camphersäure durch directe Oxydation der gewöhnlichen Camphinsäure zu erhalten. Allein es konnte doch keine Camphersäure erhalten werden, da die Reaction wahrscheinlich bei einem intermediären Producte stehen bleibt, oder weil die Menge des einwirkenden Sauerstoffes zu gering war. Auch ist es möglich, dass eine Kleinigkeit Camphersäure sich der Beobachtung entzogen hat. Durch Einwirkung von übermangans. Kali wurden verschiedene Producte erhalten: 1. Eine der Camphinsäure sehr ähnliche, aber flüssige, farblose und durchsichtige Säure, welche der Formel $C_{20}H_{16}O_6$ (Oxycamphinsäure) entspricht. Ihr Kupfersalz scheint in Alkohol unlöslich zu sein. 2. Eine kleine Menge Essigsäure. 3. Eine krystallinische Säure, die bei 175° schmilzt, vorher aber schon sublimirt, aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt etc., Eigenschaften, welche an die Toluylsäure erinnern. 4. Camphersäure, welche man von der vorigen trennt, indem man das Gemenge sublimirt und durch kaltes Alkali aufnimmt. Die Säure löst sich und es bleibt eine krystallinische, bei 215—216° schmelzende Masse zurück, welche vor dem Schmelzen sublimirt, sich langsam in warmen verdünnten Alkalien löst und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden wird. Dieses Verhalten entspricht dem Camphersäureanhydrid. Es ist somit nachgewiesen, dass die Camphersäure durch directe Oxydation von Camphinsäure entstehen kann. Ein Uebelstand bei diesen Versuchen ist die Entsehung grosser Mengen klebriger Producte, wodurch man genöthigt ist, sehr grosse Quantitäten Substanz in Arbeit zu nehmen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 12.)

Fr. Scheiding, Ueber das β-*Naphtylamin*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1651.)

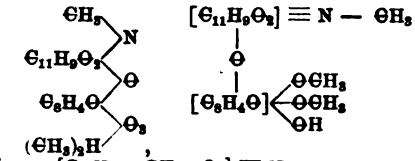
E. Schunk und **A. Roemer**, Ueber eine *neue Säure isomer mit Alizarin*. Unter den Producten, welche das künstliche Alizarin begleiten, fanden die Vff. einen Körper, welcher sich fast vollständig in heissem Barytwasser löst, und ausserdem noch einen nicht unerheblichen Theil, der in kaltem Barytwasser löslich war. Letzterer war nicht, wie die Vff. vermutheten, das von Liebermann entdeckte Monooxyanthrachinon, welches nach dessen Angaben in kaltem Barytwasser leicht löslich sein soll, sondern hatte die Formel $C_{14}H_8O_4$. Aus dem nur in heissem Barytwasser löslichen Theil liess sich die von Schunk entdeckte *Anthraflavinsäure* rein darstellen, deren Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit Perkin und Auerbach ebenfalls durch die Formel $C_{14}H_8O_4$ ausgedrückt wird. Die neue Säure ist also isomer mit der Anthraflavinsäure. Sie zeichnet sich vor letzterer vor Allem durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sowie den Glanz, den die Krystalle besitzen. Aus Alkohol kann man sie leicht in zolllangen, gelben bis braungelben Nadeln erhalten. In Eisessig ist sie schwer löslich. Die Krystalle enthalten mehrere Aequivalente Wasser, deren letztes sie erst bei 120—150° verlieren. Vielleicht ist die Säure identisch mit der von Faust beschriebenen *Frangulinsäure*. (Ber. Chem. Ges. **8**. 1628.)

G. H. Becket und **C. R. A. Wright**, Ueber *Narcotin*, *Cotarnin und Hydrocotarnin*. Löst man salzsaures Narcotin in kochendem Wasser und lässt man die Lösung abkühlen, so erhält man Krystalle eines nahezu die Formel $\overline{N}_5HCl$ besitzenden Salzes. Durch wiederholtes Lösen u. Auskrystallisiren scheiden sich Krystalle ab mit nach und nach geringerer Menge von Salzsäure, bis endlich die Zusammensetzung $\overline{N}_7HCl$ oder $\overline{N}_8HCl$ erreicht wird. Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin verbinden sich mit Jodäthyl zu bezüglich

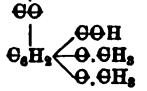
$$C_{22}H_{22}NO_7.C_2H_5J,\ C_{13}H_{13}NO.C_2H_5J,\ \text{und}\ C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J,$$

welche leicht in Aethylchloride, Aethylhydrate und Aethylplatinchloride mittels AgCl, AgHO etc. übergeführt werden können. Behandlung der Aethylhydrate mit Jodäthyl bringt keine weitere Addition von C_2H_5 hervor. Es wären die Originalalkaloide somit als Nitrilbasen anzusehen, und man hätte die Umwandlung des Cotarnins in Hydrocotarnin durch Zutritt von zwei Wasserstoffatomen so zu betrachten, dass die zwei H an die Kohlenstoffgruppe, und nicht an die Stickstoffgruppe sich lagerten. How behauptete, dass Narcotin und Cotarnin sich nicht direct mit Jodäthyl verbinden liessen, sondern dass die gegenseitige Einwirkung zu einer doppelten Zersetzung führte, und man nur die Jodwasserstoffsäuren genannter Basen erhielte; dies ist unrichtig. Alle Additionsproducte des Narcotins zerfallen, wie jene des Narceïns, leicht in das Alkaloid und den Additionskörper. Noch nicht zum Schlusse gebrachte Versuche weisen auf ein inneres Verhältniss zwischen Narceïn und Narcotin hin; es finden sich Protokatechu- u. Hemipinsäure unter den Oxydationsproducten beider Körper. Aus dem Nichtentstehen eines Acetylderivates bei Behandlung des Narcotins mit Essigsäureanhydrid wird die Abwesenheit der Gruppe HO geschlossen, und die

Vff. modificiren daher die von Matthiessen und Foster vorgeschlagenen zwei Formeln des Narcotins,



zur folgenden: $[C_{11}H_{11} . OH_3 . O_3] \equiv N$



Die zu dieser Anschauung führenden experimentellen Resultate werden die Vff. in einer demnächstigen Mittheilung veröffentlichen. Die gegenseitige Stellung der Benzolseitenketten COH und OCH_3 ist dieselbe wie im Dimethylprotokatechualdehyd. (Chem. N. 32. 257; Ber. Chem. Ges. 8. 1598.)

F. Pierce, Ueber die *physiologische Wirkung* der in der vorigen Mittheilung erwähnten Derivate. Vf. fand u. A., dass das Chloräthylhydrocotarnin verglichen mit dem Hydrochlorid so gut wie inactiv ist. Die Aethylirung des Hydrocotarnins bewirkt somit in den physiologischen Eigenschaften eine ebeno namhafte Aenderung als die Methylirung beim Strychnin. (Chem. N. 32. 257; Ber. Chem. Ges. 8. 1599.)

7. Analytische Chemie.

V. Eggertz, Ueber die *Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Eisen.* (Berg- und Hüttenm. Z. 34. 440.)

Th. Carnelley, Ueber eine *colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer.* (Chem. N. 32. 308.)

O. Rosenbach, Zur *Untersuchung des Harns auf Gallenfarbstoff.* Es ist bekanntlich sehr schwer, sowohl durch die gebräuchliche Gmelin'sche Reaction als auch durch die Brücke'sche Methode (Schwefelsäure und Salpetersäure) Gallenfarbstoff im Urin nachzuweisen, da jedes stärkere Schütteln des Glases, das nicht vorsichtig genug erfolgende Hineingiessen der Säure ein deutlich sichtbares Farbenspiel verhindert, da ferner die auftretenden Farbenringe, namentlich der allein wichtige grüne, zu schnell verschwinden, und da ein zu dunkler Urin überhaupt oft jedes Farbenspiel vermissen lässt. (Bei vielen Urinen Ikterischer erhält man überhaupt beiläufig bemerkt nur eine braune oder braunrothe Färbung [Indicanreaction]). Namentlich zur Collegiendemonstration sind die gewöhnlichen Reactionen wegen ihrer oftmals geringen Prägnanz u. kurzen Dauer kaum zu verwerthen. Vf. empfiehlt eine neue Form der Pigmentreaction u. hofft damit eine namentlich für Demonstration, aber auch für andere Zwecke brauchbare Probe zu liefern. Lässt man ikterischen Harn durch gewöhnliches weisses Filtrirpapier filtriren, so färbt sich dies intensiv gelb bis braun. Tropft man nun auf die Innenfläche dieses so veränderten Papiers (d. h. auf die der Flüssigkeit zugewandt gewesene Seite) mit einem Glasstabe einen Tropfen concentrirter, wenig (fast gar nicht) rauchender Salpetersäure, so wird die betupfte Stelle gelb, dann gelbroth, am Rande schön violet; an der Peripherie bildet sich ein intensiv blauer Ring u. an diesen schliesst sich sogleich ein immer deutlicher werdender, zuletzt smaragdgrüner Kreis. Am besten ist es, das Papier in feuchtem Zustande, ohne es nach dem Filtriren erst trocknen zu lassen, zu betupfen, da die Reaction dadurch etwas intensiver erscheint. Lässt man den Tropfen Salpetersäure über die Innenfläche des Filters herablaufen, so zeigt sich eine längliche Figur, die auf das Schönste alle Farbenveränderungen zeigt, deren unterer Theil jedoch, entsprechend der von oben nach unten zunehmenden stärkeren Tingirung des Filters, eine deutlichere Farbenreaction zeigt als der obere. Je weiter nach dem engeren Ende des Filters zu man die Probe anstellt, desto schöner ist, entsprechend der grösseren dort imbibirten Farbstoffmenge, der Farbenwechsel. Die Farben bleiben neben einander sehr lange, bisweilen stundenlang, bestehen und lassen sich also gut demonstriren. Im durchfallenden Lichte treten die gefärbten Partien bisweilen auffallend distinct hervor, namentlich der Ring. Selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung des ikterischen Harnes lässt sich das Farbenspiel deutlich erkennen, doch natürlich in bedeutend geringerer Itensität. Taucht man Fliesspapier in ikterischen Urin nur ein, und betupft dann mit Salpetersäure, so ist die Reaction nicht so prägnant, entsprechend der geringeren Menge des imbibirten resp. niedergefallenen Farbstoffes, ja der grüne Ring fehlt meist ganz. Lässt man das mit Gallenfarbstoff imprägnirte Filter völlig trocknen und

versucht nach einigen Tagen wiederum die Reaction durch Betupfen mit schwach rauchender Salpetersäure hervorzurufen, so bildet sich nur ein rother Fleck und um diesen ein verwaschener mattblauer Ring. Befeuchtet man jetzt eine Stelle des Filters mit destillirtem Wasser u. tropft nun auf die befeuchtete Stelle Salpetersäure, so bildet sich ein prachtvoll smaragdgrüner Fleck, dessen Centrum sich bald blau färbt und endlich entsteht in der Mitte eine rothviolette Färbung, so dass wir ein Farbenspiel in umgekehrter Reihenfolge vor uns haben, erst grün, dann blau, endlich violet. In farbstoffreichen, aber nicht ikterischen Urinen lässt sich das Farbenspiel nicht zeigen. Eine weitere Untersuchung und Verwerthung dieser Reaction nach einer anderen Richtung behält sich Vf. vor. (Med. C.-Bl. 14. 5.)

R. Wagner, Ueber den *Nachweis des Eosins auf gefärbten Stoffen*. Bei Versuchen über die Fixirung des Eosins und des Methyl-Eosins auf vegetabilischen Gespinnstfasern kam Vf. auf Farbentöne, die die Frage wachriefen, wodurch man die Eosinfärbung von der zuweilen ähnlichen Färbung, hervorgerufen durch Safranin, Magdalaroth oder Mischfarben von Fuchsin und anderen gefärbten Theerfarbstoffen, unterscheiden könne. Die von Ad. Baeyer vorgeschlagene Reaction der Entbromung des Eosins durch Natriumamalgam und Zurückführung des Eosins in das Fluoresceïn, das in höchst verdünnter Lösung durch seine unübertrefflich prächtige urangrüne Fluorescenz in der geringsten Menge erkannt werden kann, eignet sich nicht für tinctoriale Versuche, falls dieselben von einem in chemischen Arbeiten Ungeübten ausgeführt werden sollen. Dagegen ist folgende Probe überaus leicht ausführbar u. vollkommen sicher. Collodium wird durch sämmtliche Anilinfarben, sowie durch Magdalaroth und Alizarin gefärbt und die Färbung bleibt unverändert. Eine Lösung von Eosin und von Methyl-Eosin (die vom Vf. angewendeten Präparate stammten theils aus der Fabrik in Ludwigshafen am Rh., theils von Bindschedler u. Busch in Basel), in Collodium gebracht, wird dagegen sofort entfärbt. Es genügt demnach, einen rothgefärbten Stoff (sei es Gespinnst, Gewebe oder Papier) mittels eines Glasstabes mittels Collodium zu betupfen, um sofort das Vorhandensein des gebromten Fluoresceïns zu erkennen. War der Stoff mit gewöhnlichem Eosin oder mit der methylirten Sorte gefärbt, so entsteht dort, wo das Collodium mit der Farbe in Berührung kam, ein weisser Fleck. Seltsamer Weise wird die Schiessbaumwolle, die besonders leicht die Anilinfarben anfnimmt, durch Eosin nicht oder nur blassröthlich gefärbt. (D. Ind.-Z. 1876. 4.)

G. Merz, *Volumetrische Gehaltsbestimmung der schwefelsauren Thonerde und Thonerdealaune*. Man fügt der schwefels. Thonerde in der Siedehitze soviel titrirte Natronlauge zu, dass eine sehr schwache alkalische Reaction auf die Dauer vorhanden bleibt, was durch Anwendung von Corallin als Indicator sehr scharf zu erkennen ist. Hierbei werden der schwefelsauren Thonerde $^{25}/_{34}$ ihres Säuregehaltes entzogen, so dass der entstehende Niederschlag auf 1 Atom Schwefelsäure 8 Atom Thonerde enthält. (D. Ind.-Z. 1875. 501.)

8. Technische Chemie.

Ledebur, Ueber den *Einfluss der Winderhitzung auf den Hohofenprocess*. Vf. zieht aus seinen ausführlichen Erörterungen über diesen Gegenstand folgende Schlüsse: Die relative Ersparung an Brennmaterial durch heissen Wind ist im Allgemeinen grösser bei kleinen Oefen und bei Verhüttung schwerer reducirbarer Erze, indem erstere eine weniger gute Abnutzung der durch die Verbrennung entwickelten Wärmemenge gestatten und ein bedeutenderer Theil der letzteren mit den Gichtgasen fortgeführt wird. Schwer reducirbare veranlassen leichter eine directe Reduction und dadurch Wärmeentziehung, welche dann zweckmässiger durch Winderhitzung als Vermehrung des Brennstoffaufwandes gedeckt wird. Es tritt die Grenze, bei welcher eine fernere Temperaturerhöhung des Windes aufhört, bei kleinen Oefen früher ein, als bei grossen, weil jede Temperatursteigerung des Windes, so lange sie den Brennstoff ersetzt, eine Verkleinerung der Reductionszone zur Folge hat und diese Verkleinerung erreicht um so rascher die Grenze der Zulässigkeit, je kleiner der Ofen und somit dessen Reductionszone von vornherein ist. Die letztere Thatsache wird durch ein Beispiel am Gröditzer Hohofen erläutert. (B.- u. Hüttenm. Z. 35. 19.)

Untersuchung *von Wachs*. Bekanntlich schliesst das richtige spec. Gewicht des Wachses 0,960 bis 0,963 eine Anzahl von Verfälschungen aus, so besonders die mit Harz. Dass letzteres nicht so selten vorkommt, beweist die Thatsache, dass vor nicht langer Zeit eine Anzahl Berliner Apotheker wie auch Droguisten mit Wachs betrogen wurden, welchem 20 p. c. Harz beigemischt waren. Zunächst erscheint die Bestimmung des spec. Gewichtes des Wachses zu langweilig und wird daher oft unterlassen. Nichtsdestoweniger ist diese Untersuchung mit officinellem Liq. Ammon. caust. sehr rasch gemacht. Reines Wachs schwimmt in officininell. Salmiakgeist, während harzhaltiges darin untersinkt. Man umgeht also bei Anwendung dieses Verfahrens die etwas umständlichere Darstellung einer Flüssigkeit von geeignetem spec. Gewicht. (Ind.-Bl. 1876. 35.)

H. Meidinger, Grundsätze der *Galvanoplastik*. Bezugnehmend auf den Artikel von Kick: „Studien über Galvanoplastik" S. 87 bemerkt Vf., dass die Ergebnisse der von

Letztgenanntem angestellten Versuche der Hauptsache nach nicht unbekannt sind; dieselben finden sich bereits niedergelegt in der 2. Auflage von Meyer's Conversationslexicon 1864, Artikel Galvanoplastik, welcher von Meidinger verfasst ist und von welchem nebst einigen zugehörigen Artikeln ein Separatabdruck ausgegeben wurde. Vf. citirt einen Theil dieses Artikels. Was besonders den Schwefelsäurezusatz betrifft, so hat Vf. bereits als zweckmässig empfohlen, der Kupfervitriollösung 5—7 p. c. conc. Schwefelsäure zuzusetzen, da einerseits ihre Leitungsfähigkeit bedeutend vergrössert, also der Kupferniederschlag (in Folge verstärkten Stromes) beschleunigt wird, andererseits der Niederschlag selbst an Festigkeit und Güte gewinnt. Besonders bei sehr schwachen Strömen (und grossen Polflächen) zeigt sich die angesäuerte Kupfervitriollösung vortheilhafter als die neutrale Lösung, indem der Niederschlag bei Weitem nicht so ausgeprägt krystallinisch und, wie oben auseinandergesetzt, brüchig wird; man kann deshalb eine concentrirte Kupferlösung von der oberen Grenze des normalen Niederschlages an fast bei jeder geringeren Stromstärke anwenden, ohne dass die Güte desselben leidet." Eine Erklärung der Wirkung des Schwefelsäurezusatzes hat Vf. später in einem Vortrage in dem naturwissenschaftl. Vereine zu Heidelberg (Ber. dess. 1865. 3. 116) gegeben. Verschiedene Elektrolyte, in Wasser gelöst, werden im Verhältniss ihrer Leitungsfähigkeit durch den elektrischen Strom zersetzt; da Schwefelsäure bei etwa 12facher Verdünnung mit Wasser mindestens siebenmal besser leitet als concentrirte Kupfervitriollösung, so wird dieselbe so gut wie allein durch den Strom in einem mit 7 p. c. davon versetzten Kupferbade zersetzt; es sucht sich somit Wasserstoff am negativen Pol auszuscheiden. In statu nascendi reducirt derselbe jedoch die Kupferlösung, und es scheidet sich, sofern nur genügend Kupfer an dem Pole vorhanden, so lange also der Strom im Verhältniss zur Concentration der Lösung nicht zu stark ist, nur Kupfer aus. Wie erklärt sich nun aber der Unterschied in der Beschaffenheit des Metalles? So lange der Strom so stark ist, dass die Fällung sich an der Grenze des normalen Niederschlages befindet, ist kein Unterschied zu bemerken; derselbe giebt sich nur bei schwachem Niederschlag zu erkennen. Bei neutraler Lösung ist gewissermaassen ein der freien Elektricität an den Polen entsprechender Ueberschuss von Kupfer vorhanden, so dass eine sehr regelmässige Krystallbildung erfolgen kann; in saurer Lösung besteht der Ueberschuss von Stoff an dem Pol jedoch aus Wasserstoff, welcher erst im Verhältniss, als er elektrolytisch wirklich frei wird, eine Ausscheidung von Kupfer bewirkt; die Theilchen werden somit nur vereinzelt in äusserst kleiner Grösse sich ansetzen können. Ob der Strom, resp. die Stromdichte, gross oder klein ist, hat auf den Vorgang dabei gar keinen Einfluss. So erklärt es sich, dass der Metallniederschlag auch immer gut geräth, sobald man Schwefelsäure zu dem Kupferbade zusetzt, und dass sich somit die massive Galvanoplastik im Allgemeinen so leicht ausüben lässt; denn der Grenze des zu raschen Niederschlages nähert man sich unter gewöhnlichen Umständen nicht. Auch wird auf jene Wirkung der Schwefelsäure die zuweilen vorgefundene Behauptung zurückzuführen sein, dass ein Bad erst nach einiger Zeit des Gebrauches gute Niederschlage gäbe. Häufig wird nämlich zu dem Zink Schwefelsäure gegeben; diese diffundirt durch die poröse Scheidewand zu der neutralen Kupferlösung über, verbessert dadurch erstens deren Leitungsfähigkeit, wodurch der Niederschlag rascher erfolgt, und zweitens findet secundäre Zersetzung Statt. Auch der allmälig überdiffundirende Zinkvitriol wird ähnliche Wirkungen zeigen. Derselbe bewirkt, dass die Lösung relativ ärmer an Kupfervitriol wird und erleidet ferner selbst eine Zersetzung, die allerdings nicht so bedeutend ist, da beide Salze sich in ihrer Leitungsfähigkeit nahe stehen; jetzt ist es das am negativen Pol sich ausscheidende Zink, welches die theilweise Kupferfällung bewirkt. Die Elektrolyse sonst scheinbar indifferenter Substanzen und die durch deren Zersetzungsproducte erfolgende secundäre Ausscheidung des Metalles spielt ohne Zweifel in der Galvanoplastik überhaupt eine grosse Rolle; die Wirkung der Cyankaliumbäder, aus denen Gold und Silber sich so schön niederschlagen, lässt sich gewiss auf die indirecte Zersetzung zurückführen. In manchen Fällen mag jedoch auch eine eigenthümliche Verbindung, eine Art Legirung, eintreten, welche dem Niederschlag andere bessere Eigenschaften ertheilt, als das aus reiner Lösung niedergeschlagene Metall besitzt. So hat Vf. bei dem Eisenniederschlage aus Salmiakeisenvitriollösung einen kleinen Gehalt von Ammonium nachgewiesen. (Pol. J. 218. 465.)

Fr. Kick, Bemerkungen zu dem vorstehenden Aufsatze Meidinger's über die *Grundsätze der Galvanoplastik*. Vf. hebt hervor, dass sich Meidinger mit dem Hauptresultate, welches er (Vf.) aus seinen Versuchen abgeleitet hat und welches lautet: „Die Beschaffenheit metallischer Niederschläge ist unabhängig von der Stromstärke, aber abhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit" im Widerspruch befindet, insofern als Meidinger den Satz ausspricht: „Die krystallinische Beschaffenheit und damit die Dichte, Festigkeit und praktische Verwendbarkeit des galvanoplastischen Niederschlages hängt wesentlich von der Stromstärke in ihrer Beziehung zur Grösse der Poloberfläche und der Concentration der Lösung ab." Kick hat durch mehr als 70 Versuche gezeigt, dass man mit Stromstärken, die im Verhältniss von 1 : 50 schwankten, doch gleich gute Niederschläge erhielt. Meidinger

dagegen sagt, dass, wenn der Strom nur um Weniges schwächer oder stärker wird, der Niederschlag sich nicht wesentlich ändert. (Pol. J. 219. 61.)

C. Schinz, Construction der *Perkins'schen Wasserheizung*. (Pol. J. 219. 68.)

Chemische Winke für praktische Verwendungen der Salicylsäure,

von

H. Kolbe.

Als ich im März 1874 die ersten Versuche anstellte, um zu erfahren, ob die Salicylsäure die antiseptischen Eigenschaften der Carbolsäure theile, geschah das in der Vermuthung, dass die Salicylsäure, welche sich so leicht aus Carbolsäure und Kohlensäure zusammensetzen und durch Erhitzen leicht auch wieder in diese Stoffe zerlegen lässt, unter den Einflüssen der Fermente, welche Gährung und Fäulniss bewirken, selbst eine allmälige Zersetzung erfahre, dass dabei Carbolsäure entstehe, und dass diese auf jene Fermente rückwirke, sie abtödte.

Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, vielmehr besitzt die Salicylsäure selbst antiseptische Eigenschaften, welche merkwürdiger Weise der ihr so nahe stehenden isomeren Paraoxybenzoësäure fehlen.

Die überaus günstigen Resultate, welche ich gleich Anfangs gewann, als ich fand, dass kleine Mengen Salicylsäure die Wirkungen des Emulsins auf Amygdalin, der Synaptase im Senfmehle und der Hefe auf Zucker aufheben, diese Fermente tödten, dass Bier, mit wenig Salicylsäure vermischt, nicht kahmig wird, dass Fleisch, mit Salicylsäure eingerieben, sich conservirt, und die glänzenden Erfolge, welche zu gleicher Zeit Thiersch durch Behandlung frischer Wunden mit Salicylsäue, überhaupt bei ihrer Verwendung für chirurgische Zwecke, erzielte, haben Andere zu weiteren Versuchen veranlasst; doch waren in einzelnen Fällen die Ergebnisse nicht die erwünschten und nicht immer befriedigend. Ich selbst habe wiederholt die Erfahrung gemacht, dass die antiseptische Wirkung der Salicylsäure in Fällen, wo ich mir besonders gute Erfolge versprach, hinter der Erwartung zurückblieb, habe darum aber in keinem Falle die Salicylsäure für ungeeignet erachtet, sondern die Ursachen zu erforschen mich bestrebt, welche die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure nicht zur Geltung kommen liessen. Ich gewann den ersten Aufschluss darüber bei den in Gemeinschaft mit Dr. E. von Meyer ausgeführten Versuchen, frisches Fleisch auf lange Zeit durch Salicylsäure zu conserviren.

Um uns über die Brauchbarkeit der Salicylsäure zu diesem Zwecke überhaupt zu orientiren, wurde ein mehrere Pfunde schweres Stück frisches Ochsenfleisch trocken mit Salicylsäurepulver tüchtig eingerieben, dasselbe darauf in ein Becherglas eingedrückt und dieses mit Pergamentpapier überbunden, welches vorher in warmer wässeriger Salicylsäurelösung aufgeweicht war. Auf gleiche Weise wurde ein Stück Hammelfleisch behandelt. Wie bereits (J. pr. Ch. [N. F.] 10. 110) mitgetheilt ist, hielten sich diese beiden Fleischsorten (im Monat Mai 1874) mehrere Wochen, ohne Fäulniss zu erleiden, die später jedoch eintrat.

Dieses Verfahren schien uns, abgesehen von dem umständlichen Einreiben, besonders auch darum nicht geeignet, weil das so mit Salicylsäure behandelte Fleisch eine reichliche Menge Fleischflüssigkeit ausgiebt und durch diese Auslaugung zähe wird.

Um dem vorzubeugen, haben wir Salicylsäure in heissem Wasser gelöst, in diese heisse Lösung die Fleischstücke eingetaucht und mehrere Minuten darin verweilen lassen. Auf diese Weise kommt die Aussenseite des Fleisches mit der Salicyl-

säurelösung in vollständige Berührung und das Fleisch schrumpft dabei durch Coagulirung des Eiweiss stark zusammen, das coagulirte Eiweiss aber setzt dem Auslaugen eine Schranke. In der That bildete sich, als die so präparirten Fleischstücke in einem bedeckten Topfe zusammengeschichtet gelegen hatten, nur sehr wenig jener Fleischflüssigkeit; aber nach einigen Wochen (bei heisser Jahreszeit) war, trotz der Salicylsäure, fauliger Geruch und an verschiedenen Stellen Schimmelbildung wahrzunehmen, was sich auch bei noch anderen Proben zeigte.

Bei genauer Besichtigung und Prüfung dieses in beginnender Fäulniss befindlichen Fleisches fand sich, dass dasselbe, zumal an den Stellen, wo Schimmel sichtbar war, die anfängliche saure Reaction verloren hatte und rothes Lackmuspapier bläute, ein Beweis, dass die Salicylsäure chemisch gebunden worden war, womit, wie bekannt, ihre antiseptischen Wirkungen aufhören.

Aus diesen und einigen anderen Versuchen wurde uns klar, dass die Behandlung des Fleisches blos mit Salicylsäure nicht genügt, um dasselbe auf längere Zeit vor dem Verderben zu schützen.

Es galt daher, dem Fleische mit der Salicylsäure zugleich eine passende Substanz zuzuführen, welche, ohne dasselbe zu verändern und ohne auf den Geschmack zu influiren, sich vorweg der Stoffe bemächtigt, welche die saure Reaction aufheben und damit die Wirkung der Salicylsäure vernichten. Statt hier Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden, zogen wir vor, saures schwefelsaures Kali u. Chlorkalium, welche beide zusammen langsam Salzsäure liefern, mit der Salicylsäure in heissem Wasser zu lösen, und liessen in diese heisse Lösung das zu conservirende Fleisch eine Zeit lang eintauchen.

So präparirtes Fleich conservirte sich in der That überraschend lange in einem mit Papier überbundenen Becherglase bei Sommertemperatur; es blieb zart und wohlschmeckend, nachdem es vor dem Kochen, resp. Braten mit heissem Wasser abgewaschen war, um die adhärirenden Salze und die Salicylsäure zu entfernen.

Weniger günstig verliefen die etwas später im Juli v. J. angestellten Versuche, als grössere Mengen eben so präparirtes Fleisch (je 6 bis 8 Pfd.) in kleinen dünnwandigen Holzfässern aus Fichtenholz, die vorher mit Salicylwasser ausgelaugt waren, verpackt und dann bis Ende September, also nahezu 3 Monate, auf einem nach Süden gelegenen Bodenraume der heissesten Sommertemperatur ausgesetzt wurden. Das Fleisch war nach Ablauf dieser Zeit riechend und die Fässer hatten bedeutend, bis zu 500 Grm., an Gewicht verloren. Sie waren bei ihrer geringen Wandstärke undicht geworden und gestatteten der äusseren Luft reichlich Eintritt. Besser blieb das Fleisch in den Fässern conservirt, welche nach dreiwöchentlichem Stehen auf demselben Bodenraume in geschmolzenes Paraffin eingetaucht und dann wieder unter das Dach gestellt waren.

Jene Ergebnisse sind selbstverständlich nicht geeignet, sofort ein Recept oder eine Vorschrift zu liefern, wie man Fleisch zu behandeln habe, um es mittels Salicylsäure zu conserviren; ich theile dieselben deshalb auch nur als chemische Winke für diejenigen mit, welche in der Lage sind, über grössere Mengen Fleisch zu disponiren, und die Absicht haben, mit Benutzung grösserer dichter Fässer, über Conservirung von Fleisch durch Salicylsäure, unter Zufügung stärkerer Säuren, in grösserem Maassstabe Versuche zu machen.

Wir beabsichtigen, jene Versuche im Laufe nächsten Sommers gleichfalls wieder aufzunehmen. Es wird deren einer grossen Zahl bedürfen, um endgültig festzustellen, in welchen besten Verhältnissen man Salicylsäure und etwa saures schwefelsaures Kali nebst Chlorkalium (oder Salpeter) anzuwenden hat, um bestimmte Mengen Fleisch auf die eine oder andere Weise damit zu conserviren, wie ferner die zum Aufbewahren, resp. Transport des Fleisches bestimmten Fässer zu behandeln sind, um sie möglichst dicht zu erhalten etc. Ich vermuthe, dass ein Zusatz von Borsäure,

welche an und für sich schon antiseptische Eigenschaften hat, zu dem Gemische von Salicylsäure und saurem schwefels. Kali die Wirkung desselben erhöht.

Alle solche Versuche werden am besten von intelligenten Technikern ausgeführt, welche rationell zu experimentiren gelernt haben und denen daneben das nöthige Material zu reichlicher Verfügung steht.

Im April v. J. begann ich, ebenfalls in Gemeinschaft mit Dr. v. MEYER, eine Reihe von Versuchen in der Absicht, zu ermitteln, ob und wie Brod durch Salicylsäure sich conserviren, insbesondere vor Schimmelbildung bewahren lasse, was, wenn es gelingt, nach den Erfahrungen im letzten Kriege, wo grosse Mengen verschimmeltes Brod als ungeniessbar haben fortgeworfen werden müssen, unter Umständen von Wichtigkeit werden kann.

Die ersten Versuche, wo wir Salicylsäure zusammen mit dem Sauerteige in den Brodteig einbacken liessen, oder wo dem bereits gesäuerten Teige kurz vor dem Backen Salicylsäure einverleibt war, gaben kein befriedigendes Resultat. Auch als auf das Kilo (gebackenes) Brod 0,4 Grm. Salicylsäure genommen wurden, liess sich davon in dem fertigen Brode kaum noch etwas nachweisen. Die Salicylsäure hatte sich beim Backen mit den Wasserdämpfen jedenfalls verflüchtigt, und die in angegebener Weise präparirten Brode schimmelten fast ebenso früh, wie andere, welche keine Salicylsäure erhalten hatten.

Wir versuchten nun (am 28. Juni), Brode, deren Teig mit Salicylsäure vermengt gewesen war, noch heiss, sowie sie aus dem Ofen kommen, die einen mit einer warm gesättigten wässerigen Lösung von Salicylsäure allein, die anderen mit einer eben solchen Lösung, welche ausserdem saures schwefelsaures Kali beigemengt enthielt, zu bestreichen, was mit jeder der beiden Sorten nach dem völligen Erkalten wiederholt wurde. Nachdem die Brode an der Luft wieder trocken geworden waren, wurden sie in vorher mit Salicylwasser ausgewaschenen hölzernen Kisten aufbewahrt. Am 24. Juli, also am 27. Tage, waren beide Sorten Brode noch ohne Schimmel, im Innern saftig und wohlschmeckend.

Am 10. August, also am 44. Tage, waren die mit blosser Salicylsäurelösung bestrichenen Brode dick mit Schimmel bedeckt, der sich tief in's Innere erstreckte. Bei den anderen Broden, welche mit einer Lösung von Salicylsäure u. saurem schwefels. Kali bestrichen waren, zeigte sich geringe Schimmelbildung nur an den Stellen, wo die Brode gegen einander gelegen hatten. Im Innern waren diese Brode frei von Schimmel, und wohlschmeckend, natürlich etwas trockner als früher. Später im September und October wiederholte Versuche haben ein gleiches Resultat ergeben.

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in denen die zur Conservirung des Brodes dienenden Stoffe anzuwenden sind, haben wir bis jetzt folgende bewährt befunden. Auf 1 Kilo fertiges Brod genügt 0,4 Grm. Salicylsäure, welche als Pulver in den Teig geknetet wird. Die zum Bestreichen der gebackenen Brode dienende Flüssigkeit wird durch Auflösen von 36 Grm. Salicylsäure, 72 Grm. gepulvertem sauren schwefels. Kali und 28 Grm. Chlorkalium in 3 Lit. siedendem Wasser bereitet. Das Chlorkalium ist deshalb zugesetzt, um später Salzsäure zu liefern, welche als flüchtige Säure die Brode an den Stellen, wo sie gegen einander liegen, vor Schimmelbildung schützen, d. h. an diesen Stellen die Salicylsäure im ungebundenen Zustande erhalten soll. Dieser Zusatz hat sich in der That zweckdienlich erwiesen.

Wir glauben aus jenen Ergebnissen schliessen zu dürfen, dass die Salicylsäure in Sommerwärme bei richtiger Anwendung Brod 6—8 Wochen und vielleicht noch länger vor Schimmel und dem Verderben zu bewahren vermag.

Nachdem NEUBAUER die Ergebnisse seiner eleganten Versuche über Aufhebung der Gährung und Abtödtung der Hefe im Wein durch kleine Mengen Salicylsäure in Journ. pr. Chem. [N. F.] 11. 1 ff. veröffentlicht hatte, fand ich Gelegenheit, in

gleicher Richtung Erfahrungen zu sammeln, welche ich hier kurz mittheile, da sie den Weinproducenten, welche junge Weine vor der Nachgährung schützen u. früh versendbar, oder welche reife Weine haltbar machen wollen, vielleicht von einigem Interesse sind.

Veranlassung zu diesen Versuchen gab mir die Bemerkung eines Weinproducenten, des Hrn. Gutsbesitzers Ferd. Kimich in Deidesheim (Bayer. Pfalz), den ich im Frühsommer v. J. um Zusendung von jungem 74er Weine gebeten hatte, dass er Bedenken trage, diesen Wein zu versenden, da er befürchte, dass derselbe in Folge von Nachgährung trübe und perlend werden würde. Ich bat hierauf, mir dennoch den Wein auf Flaschen zu füllen und in jede Flasche von mir abgewogene kleine Mengen Salicylsäurepulver, die ich beifügte, einzutragen.

Die so präparirte Weinsendung kam bei Sommerhitze wohl erhalten in Leipzig an; der Wein zeigte keine Spur von Gährung, war klar, wohlschmeckend und vollkommen flaschenreif. Die Menge Salicylsäure, welche diese Wirkung übt, muss sich natürlich nach der Menge von Hefe richten, die in dem Weine enthalten ist. Ich habe für jenen Wein ein Gemisch von 0,1 Grm. Salicylsäure u. 0,1 Grm. sauren schwefelsauren Kalis auf eine $^3/_4$ Literflasche jungen Weines für ausreichend gefunden, um Nachgährung zu hindern. Diese geringen Mengen eingetragener Stoffe sind, zumal wenn chemisch reine, durch Umkrystallisiren gewonnene Salicylsäure genommen wird, durch den Geschmack absolut nicht zu erkennen. Der Zusatz von saurem schwefels. Kali hat den Zweck, sich vorweg der kleinen Mengen im Weine enthaltener Phosphate zu bemächtigen und die Salicylsäure im ungebundenen Zustande zu erhalten.

Die Salicylsäure übt im Weine noch eine andere Wirkung, sie hebt, wie es scheint, die Wirkungen derjenigen Stoffe auf, welche ihn beim Stehen in halb gefüllten Flaschen kahmig, schaal und sauer werden lassen.

Ich habe verschiedene Sorten Pfälzer 74er Wein, dem im Sommer vor. Jahres pro Flasche je 0,2 Grm. Salicylsäure oder je 0,1 Grm. derselben plus 0,1 Grm. saures schwefelsaures Kali als Pulver zugefügt waren, seit Ende September in lose verkorkten, alle 14 Tage geöffneten Flaschen, die davon zur Hälfte, theils nur zum vierten Theile, gefüllt waren, in einem warmen Zimmer stehen und von Zeit zu Zeit geprüft. Bis heute, also nach 4 Monaten, sind diese Weinreste noch so klar u. ganz so wohlschmeckend, wie im letzten Sommer. Die Beimischung von Salicylsäure hat den Wein vor dem Schaal- und Sauerwerden vollständig bewahrt.

Salicylsäure, fertigen Weinen zu der Zeit in kleinen Mengen hinzugefügt, wo sie am besten schmecken und bleiben sollen wie sie sind, dürfte demnach geeignet sein, die Weine auf dieser Höhe dauernd zu erhalten.

Aehnliche Ergebnisse hat die Behandlung von Bier mit Salicylsäure geliefert.

Beim Biere sind die Verhältnisse etwas anders wie beim Weine; in letzterem soll die Salicylsäure die Nachgährung verhindern, Bier soll dagegen nachgähren, und deshalb darf man die Menge zuzusetzender Salicylsäure nicht so gross nehmen, dass die Hefe davon getödtet wird.

Ich habe im Juli 1874 gutes Leipziger Bier auf Flaschen gefüllt und diese verkorkt aufrecht in meinen Keller gestellt, nachdem die Hälfte derselben (sechs) jede mit 0,03 Grm. Salicylsäurepulver versetzt worden war. Im December 1874 war das Bier in den Flaschen, welche keine Salicylsäure bekommen hatten, trübe, kahmig und abgestanden, das salicylirte Bier dagegen noch klar und wohlschmeckend. Erst im Herbste 1875 war auch das salicylirte Bier unschmackhaft geworden.

Inzwischen sind auch in verschiedenen Bierbrauereien Versuche angestellt, das Bier durch Zusatz von Salicylsäure haltbar zu machen. Aus einer derselben hat mir kürzlich einer meiner ehemaligen chemischen Schüler, welcher mit dem Braufache

praktisch vertraut ist, die Ergebnisse der von ihm angestellten Versuche mit der Erlaubniss mitgetheilt, sie hier zu veröffentlichen.

Die Versuche wurden mit obergährigen, nach englischer Methode gebrauten Bieren ausgeführt, welche jedoch nur leicht gehopft waren und aus reiner Malzwürze mit 14 p. c. Extractgehalt erzielt wurden. Die Haltbarkeit dieser Biere war nur auf etwa 4 Monate berechnet. Je 100 Liter Bier wurden mit verschiedenen Mengen, von 2,5 Grm. bis 40 Grm. pulveriger Salicylsäure versetzt und daneben ein Fass mit der gleichen Menge Bier ohne Salicylsäure hingelegt. Die Temperatur des Lagerkellers schwankte zwischen 10 und 15°.

Die hier folgenden tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse der Versuche mit zwei zu verschiedenen Zeiten gebrauten Bieren vorbeschriebener Qualität sind an u. für sich leicht verständlich und bedürfen deshalb keines weiteren Commentars.

I.

Bier, gebraut im Januar 1875.

Bier	Salicylsäure	Geprüft im August 1875	Geprüft im December 1875
100 Liter	0	Sauer	Sauer
„	2,5 Grm.	Nicht besonders schmackhaft	Sauer
„	5 Grm.	Wohlschmeckend u. von guter Beschaffenheit	Wohlschmeckend und gut
„	10 Grm.	Gut, moussirend und klar, von gutem Geschmacke und Aroma	Vollkommen in jeder Beziehung
„	20 Grm.	Gut, moussirend, klar und vollmundig	Klar, moussirend und vollmundig, von gutem Aroma, in jeder Beziehung vorzüglich
„	40 Grm.	Fast zu jung im Geschmacke, sehr gut	Wie das vorige, jedoch noch vollmundiger und sehr moussirend

II.

Bier, gebraut im August 1875.

Bier	Salicylsäure	Geprüft im December 1875
100 Liter	0	Ganz sauer
„	2,5 Grm.	Sauer
„	5 Grm.	Schmackhaft und gut
„	10 Grm.	Vorzüglich in jeder Hinsicht
„	20 Grm.	Köstlich, vollmundig
„	40 Grm.	Köstlich wie das vorige, ausserordentlich voll im Geschmacke. Sehr moussirend.

Dieser Versuche sind mit denselben Ergebnissen dreissig angestellt, und zwar zehn mit im Januar 1875 gebrauten Bieren und zwanzig mit solchen, welche im August vor. J. bei grösster Sommerhitze gebraut wurden.

Mein chemischer Freund, dem ich obige Mittheilungen verdanke, begleitet dieselben noch mit folgenden Bemerkungen:

„Die erhaltenen Resultate sind über alle Erwartungen günstig ausgefallen, und ich glaube behaupten zu dürfen, dass die Salicylsäure alle anderen zu gleichem Zwecke verwendeten Substanzen, so namentlich den sauren schwefligsauren Kalk bei Weitem an Güte übertrifft. Allerdings kann man durch einen genügenden Zusatz des letzteren die Haltbarkeit der Biere ebenso erhöhen, wie durch Salicylsäure, allein die sauren schwefligsauren Kalk enthaltenden Biere besitzen, namentlich im jungen Zustande, fast immer einen nicht zu verkennenden rauhen Geschmack, und häufig ist auch ihr Aroma in unangenehmer Weise beeinträchtigt, wogegen die Salicylsäure weder Geschmack noch Aroma afficirt."

„Ich befürchtete Anfangs, dass die mit Salicylsäure versetzten Biere in Folge totaler Tödtung der Hefe durch die Salicylsäure schaal werden würden, allein das ist durchaus nicht der Fall. Stets bleibt genügend viel Hefe am Leben, um die Biere hinreichend gasreich zu erhalten. Es scheint fast, dass die Salicylsäure, wenn sie, wie es bei deren Anwendung auf Bier der Fall ist, auf Alkoholhefe mit beigemengten Bacterien einwirkt, zunächst vorzugsweise die letzteren tödtet, und dass erst später die Alkoholhefe angegriffen wird, durch welche Annahme die oben erwähnte Thatsache ihre Erklärung findet."

Die grösste Menge Salicylsäure, welche in obigen Versuchen zum Conserviren des Bieres verwandt ist, beträgt 40 Grm. auf 100 Lit. Bier, oder 0,4 Grm. auf 1 Lit. Nach den von Dr. E. v. Meyer und mir im vergangenen Jahre angestellten (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 133 u. 178) veröffentlichten Versuchen vermag eine etwas grössere Menge, nämlich 0,5 Grm. Salicylsäure, wohl in 1000 Grm. 12 procentiger Zuckerlösung die Wirkung von 10 Grm. Hefe zu vernichten, nicht aber in 1000 Grm. Bierwürze die Gährung durch die gleiche Hefenmenge zu verhindern, weil in der Würze Substanzen enthalten sind, welche die Salicylsäure chemisch binden, und weil nur die freie, nicht die gebundene Salicylsäure die Hefe tödtet.

Hiernach ist es begreiflich, dass 0,05 bis 0,4 Grm. Salicylsäure im Biere, welches noch die Bestandtheile der Würze enthält, auf den Verlauf der Nachgährung keinen Einfluss üben. Desto interessanter u. merkwürdiger aber sind die eben mitgetheilten Erfahrungen, dass jene kleinen Mengen Salicylsäure, welche auf den Verlauf der Nachgährung ohne Einfluss sind, doch die Wirkungen der Stoffe vernichten, die wir als Ursachen des Sauerwerdens des Bieres ansehen, mögen sie Bacterien heissen oder mit anderen Namen belegt werden.

Es verdient versucht zu werden, ob die 10 bis 20 Grm. Salicylsäure, welche, als Pulver in 100 Lit. Bier eingetragen, sich nach und nach darin auflösen, dieselben Wirkungen in Bezug auf die Haltbarkeit des Bieres üben, wenn sie, zuvor in etwas heissem Biere gelöst, demselben einverleibt werden, was ich bezweifle, und ferner, ob man dasselbe Resultat erzielt, wenn die Bierwürze schon vor der Gährung jenen Zusatz von Salicylsäure erhält.

Im vergangenen Jahre habe ich mit Dr. E. v. Meyer (Journ. prakt. Chem. [2] 12. 203) darauf hingewiesen, dass, da die Salicylsäure nur im ungebundenen Zustande antiseptisch wirkt, und da das Blut Stoffe enthält, welche dieselbe bei der Circulation im Körper chemisch binden, es sich empfehlen möchte, die Salicylsäure in den Fällen, wo sie bei innerlichem Gebrauche im Blute oder überhaupt im Körper antiseptische Wirkungen üben soll, zugleich mit einer stärkeren Säure zu verabreichen, welche letztere bei häufiger Wiederholung der Dosen voraussichtlich bewirkt, dass sie wenigstens zum Theil im ungebundenen Zustande in die Blutcirculation tritt.

Ich bin mir bewusst, dass hiergegen von physiologischer Seite Einwendungen gemacht werden können und vielleicht auch gemacht werden. Allein die chemische Physiologie steht meines Erachtens heutigen Tages noch lange nicht auf der Höhe, um a priori darüber zu entscheiden, ob jener Vorschlag rationell oder irrationell sei, und ich meine deshalb, man solle lieber Versuche entscheiden lassen.

Man hegt die Vermuthung, dass Diphtheritis und andere verwandte Krankheiten Folge einer abnormen Veränderung oder Zersetzung des Blutes durch in dasselbe gelangte fermentartig wirkende Stoffe seien. Beruht diese Vermuthung auf Wahrheit, so gelangt man zu dem Schlusse, dass, wenn es chemische Verbindungen giebt, welche solche Fermente unwirksam zu machen fähig sind, dieselben, in geeigneter Weise in das kranke Blut gebracht, auch hier ihre Wirkung äussern mögen.

Eine solche Substanz von unvergleichlichen antiseptischen Eigenschaften, welche, innerlich genommen, rasch resorbirt wird und schnell in die Blutcirculation des Körpers gelangt, ohne selbst nachtheilige Wirkungen auf die Organe hervorzurufen, kennen wir in der Salicylsäure.

Was war natürlicher, als die Annahme, dass diese Substanz bei rationellem Gebrauche befähigt sei, manchen Krankheiten Einhalt zu thun, auch denselben vorzubeugen?

Noch sind kaum anderthalb Jahre verflossen, seit ich die Aufmerksamkeit der Aerzte auf die Salicylsäure zu lenken mir erlaubte, und die Erwartung aussprach, dieselbe werde sich in manchen Fällen als wirksames Arzneimittel bewähren (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 10. 112 u. 11. 20) und schon ist diese Erwartung in Erfüllung gegangen. Gleich Anfangs hat man die Salicylsäure zur Bekämpfung insbesondere der Diphtheritis angewandt, allerdings mit verschiedenen Erfolgen.

Manche Aerzte haben damit als Heilmittel zur Bekämpfung dieser Krankheit ausserordentlich günstige Erfolge erzielt, andere sind weniger davon befriedigt. Eine der Ursachen dieser verschiedenen Resultate möchte ich darin suchen, dass die von dem Patienten genommene Salicylsäure in dem Blute, zumal des Fieberkranken, schnell chemisch gebunden und dadurch ihrer antiseptischen Wirkung beraubt wird.

Nachdem durch die neuesten Erfahrungen mehrerer Aerzte festgestellt ist, dass der Körper von der chemisch reinen, durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem heissen Wasser gewonnenen Salicylsäure ziemlich grosse Dosen und jedenfalls weit grössere Mengen verträgt, als von der bis vor Kurzem angewandten, durch blosses Fällen und Auswaschen bereiteten, ebenfalls weissen Salicylsäure, welcher immer noch Spuren einer harzigen Substanz von schlechtem Geschmacke anhängen, kann man die Salicylsäure zur Bekämpfung der Diphtheritis und ähnlicher Krankheiten unbedenklich in beträchtlich grösseren Gaben dem Patienten verabreichen, als man früher von der nicht ganz reinen Verbindung geben durfte.

Ein eben so günstiges oder vielleicht noch günstigeres Resultat möchte in solchen Fällen durch Zusatz stärkerer Säuren zu erzielen sein.

Als im Hochsommer vor. J. einer meiner Angehörigen an Diphtheritis erkrankte und der Arzt nicht gleich zu erreichen war, nahm ich, durchdrungen von der günstigen Wirkung der Salicylsäure, den Patienten selbst in vorläufige Behandlung, und verabreichte demselben stündlich, mit Wasser verrührt, ein Pulver, bestehend aus 0,3 Grm. Salicylsäure und 0,2 Grm. saurem schwefelsauren Kali. Ausserdem liess ich Patienten häufig mit einer gesättigten wässerigen Salicylsäurelösung gurgeln. Geh.-Rath Wunderlich, welcher einige Stunden später eintraf, genehmigte die Fortsetzung dieser Behandlung und verordnete ausserdem öfteres Einspritzen jener Salicylsäurelösung auf die Stellen im Halse, wo zwei ansehnliche Diphtheritisgeschwüre neben einander lagen.

Schon nach 24 Stunden war das Anfangs sehr heftige Fieber u. die Temperatur

des Körpers beträchtlich herabgegangen, von da an wurden dem Patienten jene Salicylsäurepulver alle zwei Stunden, Nachts noch weniger häufig, verabreicht.

Die Genesung nahm einen raschen günstigen Verlauf. Die Geschwüre im Halse vermehrten sich nicht, noch nahmen sie an Umfang zu, das Fieber war am dritten Tage unbedeutend, die Körpertemperatur fast die normale. Nach drei Wochen erklärte Wunderlich den Patienten für genesen.

Noch sei bemerkt, dass Alle, welche mit dem Kranken in Berührung kamen, zumal die Krankenpflegerin, täglich mehrere Male von dem mit saurem schwefelsauren Kali versetzten Salicylsäurepulver nehmen mussten, und dass Niemand weiter erkrankt ist.

Ich halte in Folge gemachter Erfahrungen es für nöthig, hier ausdrücklich zu erklären, dass ich mit jenem Berichte über den einen bei Behandlung mit Salicylsäure glücklich verlaufenen Diphtheritisfall keineswegs beabsichtige, eine Vorschrift zur Heilung dieser Krankheit zu geben; das wäre um so voreiliger und anmaassender, als ich nicht Arzt bin und mir ärztliche Erfahrungen abgehen; ich möchte damit, wie auch in der Ueberschrift dieses Aufsatzes ausgesprochen ist, nur einen Wink u. zu weiteren Versuchen Veranlassung geben, ob u. wie die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure durch Zusatz einer stärkeren Säure bei innerlichem Gebrauche verstärkt werden können.

Die wunderbaren Eigenschaften des salicyls. Natrons bei reichlichem inneren Gebrauche, das Fieber bei Typhus u. sonst herabzudrücken, stehen, wie mir scheint, nicht im unmittelbaren Zusammenhange mit den antiseptischen Wirkungen, welche die freie u. nach den bisherigen Erfahrungen nur die freie Salicylsäure übt. Ebenso wenig lässt sich wohl jetzt schon sagen, wie die Salicylsäure wirkt, wenn sie in reichlichen Dosen und in kurzen Intervallen den an acutem Gelenkrheumatismus Erkrankten nach wenigen Tagen Heilung bringt.

Welche Art auch diese Wirkungen sein mögen, sie beweisen, dass unter den mannigfachen Verwendungen, welche die Salicylsäure gefunden hat und noch haben wird, ihre Anwendung als Heilmittel nicht die unterste Stelle einnimmt. (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **13**. 106; vom Vf. mitgetheilt).

Technische Notizen.

Verwerthung der Gichtgase bei Eisenhohöfen, von J. L. Bell. Vf. weist nach, dass die Heizkraft der Gichtgase zur Dampferzeugung für die Gebläsemaschine und zur Erhitzung der Gebläseluft selbst bei Coaksöfen mehr als genügt, wenn die Verwerthung derselben entsprechend ausgeführt wird. Die Verluste seien in der Gasleitung, in unvollständiger Verbrennung und in zu hoher Temperatur der Verbrennungsproducte in der Abzugesse zu suchen. (Oesterr. Zeitschrift **24**. 9.)

Tyrische Purpurtinte zum Zeichnen der Wäsche, von v. Bell. 5 Grm. kohlensaures Ammoniak werden mit reiner Salpetersäure neutralisirt u. die Lösung mit 3—4 Grm. Carmin verrieben. Zur Beizflüssigkeit der Leinwand bedient man sich einer Mischung von essigsaurer Thonerde und Zinnsalz. Das vorher mit dieser Flüssigkeit behandelte Leinwand- oder Baumwollengewebe wird nach dem vollkommenen Austrocknen mit der Carmintinte gezeichnet. (Must.-Z. **25**. 31.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Hierbei eine literarische Beilage von **C. W. Kreidel's** Verlag in Wiesbaden.

№ 11. **Chemisches** 15. März 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über den Aldehyd, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Kolbe, *Chemischer Rückblick* auf das Jahr 1875. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 436.)

Th. Morawski, Zur Erinnerung an JOHANN GOTTLIEB. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 436.)

Schneider, Zur Erinnerung an ANT. SCHRÖTTER. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 449.)

Herm. Kämmerer, Zur Erinnerung an LUDW. CARIUS. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 455.)

Clem. Winkler, Zur Erinnerung an THEOD. SCHEERER. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 459.)

Habermann, Zur Erinnerung an HEINR. HLASIWETZ. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 463.)

C. Szily, Der *zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie* abgeleitet aus dem ersten. (Pogg. Ann. Suppl. 7. 154.)

Loschmidt, Ueber den Zustand des *Wärmegleichgewichtes eines Systemes von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft.* In dieser Abhandlung wird für einige specielle Systeme nachgewiesen, dass in denselben im Zustande des dynamischen Gleichgewichtes die mittlere lebendige Kraft der Moleküle nicht überall die gleiche sein könne. Es wird daraus der Schluss gezogen, dass das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz, welchem zufolge dieses der Fall sein müsste, nicht ohne Weiteres ausgedehnt werden dürfe auf den Fall, wo äussere Kräfte auf die constituirenden Atome des Systemes einwirken. Es wird ferner nachgewiesen, dass die Giltigkeit des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie durch dieses Verhalten nicht beschränkt werde, dass aber gewisse Folgerungen zurückgewiesen werden müssen, welche man bisher ohne Berechtigung aus demselben gezogen hat. (Wien. Anz. 1876. 28.)

K. Puschl, *Neuere Sätze der mechanischen Wärmetheorie.* 1. Theil: Von der bei Volumveränderung der Körper entwickelten oder verschluckten Wärme. In diesem Aufsatze wird die Menge der Wärme, welche ein sein Volumen bei constanter Temperatur verändernder Körper aufnimmt oder abgiebt, aus Voraussetzungen abgeleitet, welche mit denjenigen, die der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in sich schliesst, durchaus nicht identisch sind. Für Gase u. Flüssigkeiten ergeben sich hiernach die bekannten Formeln; für den Fall einer einseitigen Dehnung oder Zusammenziehung eines festen Körpers dagegen erhält der Vf. einen Ausdruck, welcher von der bezüglichen Thomson'schen Formel verschieden ist und mit den bisher unerklärt gebliebenen Resultaten der Edlund'schen Versuche in jeder Hinsicht übereinstimmt. Vf. ist demnach der Ansicht, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, weit entfernt die ihm bisher zugeschriebene Bedeutung zu besitzen, im Allgemeinen falsch und in den besonderen Fällen, wo ihn die Erfahrung zu bestätigen scheint, überflüssig sei; auch stehe die wirkliche Wärmeausdehnung der Körper

und namentlich die Möglichkeit eines Dichtigkeitsmaximums mit einer Consequenz des genannten Satzes in Widerspruch. (Wien. Anz. 1876. 11.)

E. Herrmann, Ueber die *specifische Wärme* und wahre *Wärmecapacität* der Körper. (Pogg. Ann. Suppl. 7. 134.)

C. Decharme, Neue *tönende Flammen*. (Pogg. Ann. Suppl. 7. 168.)

H. Kolbe, *Zur Verständigung*. (Gegen Hübner's „Abwehr" C.-Bl. 1875. 451.) (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 426.)

3. Anorganische Chemie.

H. C. Dibbits, Ueber die *Zersetzung einiger Ammoniumsalze in wässeriger Lösung durch Kalium- und Natriumsalze*. In einer früheren Abhandlung (C.-Bl. 1872. 370) hat Vf. gezeigt, dass verschiedene Ammoniumsalze, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, eine gewisse Quantität Ammoniak verlieren, welche, ausser von der Quantität und der Concentration der Lösung und von der Quantität des verdampften Wassers, von der Natur des Salzes abhängt. Kennt man einmal die Quantität Ammoniak, welche unter verschiedenen Umständen aus verschiedenen Ammoniumsalzen entweicht, so wird man aus der Quantität des verdampften Ammoniaks, bei gegebenem Salze, auf dessen Quantität, oder, wenn die Quantität bekannt ist, auf die Natur des Salzes schliessen können. Vf. hat jetzt versucht, davon eine Anwendung zu machen, indem er die Quantität des entweichenden Ammoniaks bestimmt hat aus Lösungen, welche, neben einem gegebenen Ammoniumsalze, verschiedene Quantitäten eines anderen, von einer anderen Säure abgeleiteten Metallsalzes enthielten. Er that dies in der Absicht daraus abzuleiten, ob die beiden Salze, falls sich keine unlösliche Verbindung formt, sich wechselseitig zersetzen oder nicht. Dazu wählte er Combinationen, bei denen die beiden Ammoniumsalze, deren Bildung in der Lösung möglich ist, möglichst verschiedene Quantitäten Ammoniak verlieren. Ammoniumsulphat z. B. giebt beim Kochen seiner Lösung viel mehr NH_3 ab als Ammoniumchlorid; durch Combination von Ammoniumsulphat mit Kaliumchlorid wollte er aus der im Destillate gefundenen Quantität NH_3 ableiten, ob die genannten Salze als solche in der kochenden Lösung bestehen, oder ob sie sich zu Ammoniumchlorid und Kaliumsulphat umsetzen.

Zu den Untersuchungen wurden folgende Salze benutzt: Ammoniumchlorid, -nitrat, -sulphat, -oxalat und -acetat; Kalium-, Barium- und Natriumchlorid, Natrium- u. Bariumnitrat; Kalium- und Natriumsulphat. Die Salze waren mit grosser Sorgfalt im Zustande möglichster Reinheit dargestellt und ihre Lösungen reagirten neutral. Vf. führte drei Versuchsreihen aus. Bei der ersten wurde Ammoniumsulphat mit Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat; in der zweiten Reihe Ammoniumoxalat mit Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat; in der dritten Ammoniumacetat mit Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Bariumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumnitrat u. Bariumnitrat destillirt. Hierbei wurde so verfahren, dass man zuerst die Ammoniumsalze für sich, dann dieselben mit dem gleichen Aequivalente und hierauf mit grösseren Mengen der genannten Salze destillirte. Die Resultate waren bei allen Versuchsreihen übereinstimmend die folgenden: 1. Die genannten Ammoniumsalze werden in kochender Lösung durch Hinzufügung äquivalenter Mengen des Chlorides oder Nitrates von Kalium, Natrium und Barium theilweise zersetzt (die Combinationen des Ammoniumsulphates und Ammoniumoxalates mit den Bariumsalzen sind hier natürlich ausgeschlossen). 2. Diese gegenseitige Zersetzung ist um so grösser, je mehr von dem Chloride oder dem Nitrate hinzugefügt wird. 3. In allen Fällen enthält die Lösung bei 100° 4 Salze. In annähernder Weise hat Vf. aus seinen Versuchsresultaten auch die Grösse der gegenseitigen Zersetzung zu berechnen versucht. Wir stellen die Resultate dieser Rechnung in folgender Tabelle zusammen. Die Zahlen der dritten Querlinie (1 Aeq., 2 Aeq. etc.) geben die Zahl der Aequivalente an, welche von den in der ersten senkrechten Columne verzeichneten Chloriden und Nitraten mit einem Aequivalente des betreffenden oben stehenden Ammoniumsalzes gemischt sind. Die Zahlen der übrigen Horizontallinien geben dann die Werthe der Zersetzung ausgedrückt in Procenten des ursprünglichen Ammoniumsalzes an, z. B. wenn 1 Aeq. Ammoniumsulphat mit 5 Aeq. Natriumchlorid heiss gemischt werden, so sind 42,5 p. c. des Ammoniumsulphates in Ammoniumchlorid umgewandelt etc. (Selbstverständlich entsprechen 1 Aeq. Ammoniumsulphat, Bariumchlorid und Bariumnitrat je $^1/_2$ Mol. dieser Salze.

	1 Aeq. Ammoniumsulphat			1 Aeq. Ammoniumoxalat				1 Aeq. Ammoniumacetat			
	gemischt mit										
	1 Aeq.	2 Aeq.	5 Aeq.	1 Aeq.	5 Aeq.	10 Aeq.	20 Aeq.	1 Aeq.	5 Aeq.	10 Aeq.	20 Aeq.
KCl	15,0	22,5	33,7	4,5	20,6	29,6	40,4	2,0	10,8	18,5	23,1
NaCl	15,0	27,5	42,5	4,5	26,0	40,4	50,2	2,0	11,3	25,5	30,5
$BaCl_2$	—	—	—	—	—	—	—	7,8	26,0	31,4	46,2
KNO_3	9,9	16,0	24,7	6,1	24,6	33,3	36,8	2,4	11,6	15,0	18,0
$NaNO_3$	16,0	28,4	52,0	6,1	28,1	36,8	49,1	2,9	13,1	21,4	26,7
$Ba(NO_3)_2$	—	—	—	—	—	—	—	5,8	24,3	28,6	—

Alle diese Werthe sind nur angenähert und sollen nur eine ungefähre Vorstellung von den quantitativen Verhältnissen der Reaction geben.

Weiter hat Vf. den Einfluss anderer Salze, welche nicht zersetzend auf das angewandte Ammoniak wirken, auf das Entweichen des Ammoniaks aus Wasser sowohl beim Sieden als auch bei gewöhnlicher Temperatur studirt. Bei Siedetemperatur ergab sich, dass die Hinzufügung solcher Salze (z. B. Kalium- oder Natriumchlorid zu Ammoniumchlorid etc.) entweder gar keinen merkbaren Einfluss ausübt oder (wie beim Mischen von Kalium- und Natriumsulphat zu Ammoniumsulphat) das Entweichen des Ammoniaks befördert u. zwar Letzteres um so mehr, je grösser die Quantität des zugesetzten Salzes ist. Es kann dies die Folge sein entweder der grösseren Geschwindigkeit, mit welcher das Ammoniak aus einer conc. Salzlösung entweicht, oder der Erhöhung des Siedepunktes oder einer grösseren Zersetzung des Ammoniumsalzes in Folge der Erhöhung des Siedepunktes. — Die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur wurden folgendermaassen ausgeführt. In mehrere gleich grosse Gläser wurden gleiche Mengen Wasser gebracht, die entsprechenden Salze darin aufgelöst und dann in allen die gleiche Menge Ammoniak zugemischt. Das Ganze wurde mit einer Schale Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt. Nach entsprechenden Zeiträumen wog man die Gläser, bestimmte dadurch den Verlust an Ammoniak und Wasser u. titrirte das zurückgebliebene Ammoniak mit Schwefelsäure. Aus diesen Versuchen ergaben sich folgende Schlüsse: 1. Aus den untersuchten Salzlösungen verdampft in derselben Zeit um so weniger Wasser, je concentrirter die Lösung ist, ein Resultat, das bei der kleineren Dampfspannung zu erwarten war. 2. Aus allen untersuchten Salzlösungen verdampft in derselben Zeit mehr Ammoniak als aus reinem Wasser, sowohl in absoluter Quantität als im Verhältnisse zum verdampften Wasser. Das Verhältniss zwischen verdampftem Ammoniak und verdampftem Wasser nimmt bei allen Salzen zu mit wachsendem Salzgehalte der Lösung. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **7**, 462.)

A. Bertrand, Ueber die *Darstellung gasförmiger Bromwasserstoffsäure*. Bekanntlich lässt sich Bromwasserstoffsäure in gasförmigem Zustande durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein alkalisches Bromür nicht darstellen, weil sie reducirend auf die Schwefelsäure wirkt unter Entstehung von Brom und schwefliger Säure. Die gewöhnliche Methode, diese Säure zu bereiten, besteht in der Zersetzung von Bromwasser durch Phosphor. Vf. hat gefunden, dass, wenn man an Stelle des alkalischen Bromürs ein solches eines Alkalierdmetalles, z. B. Bromcalcium, anwendet und eine kleine Menge Wasser hinzufügt, die Bromwasserstoffsäure nicht zersetzt wird. Die besten Verhältnisse sind 100 Grm. Bromcalcium, 50 Grm. Wasser und 100 Grm. Schwefelsäure. Schon Glover hatte die Anwendung der Schwefelsäure auf gelöstes Brombarium empfohlen, aber es handelte sich ihm nur um die Gewinnung einer wässerigen Säure. Eine andere Methode, welche die Anwendung alkalischer Bromüre gestattet, besteht darin, statt der Schwefelsäure conc. dreibasische Phosphorsäure anzuwenden. Die Reaction geht regelmässig von Statten, wenn man 100 Gr. Bromkalium, 100 Grm. Phosphorsäure und 300 Grm. Wasser nimmt. Sehr conc. Phosphorsäure zersetzt die Bromwasserstoffsäure, mit verdünnter aber tritt nur eine leichte Zersetzung im Anfange der Reaction ein. (C. r. **82**, 96.)

Friedel, Ueber die *Krystallform des salpetrigsauren Bariums*. Dasselbe krystallisirt in orthorhombischen Prismen, welche wie die des Aragonits gruppirt sind. Darunter findet man andere Krystalle derselben Substanz, welche ein rhomboëdrisches Ansehen haben und undurchsichtig geworden waren, während die ersteren ihre Durchsichtigkeit behalten hatten. Es scheint also hier ein Fall von Isomorphismus vorzuliegen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**, 49.)

4. Organische Chemie.

Weith, Ueber eine *Flammenreaction des Borsäureäthers.* Ueberschüttet man in einem Kolben mit langem Halse fein gepulverte Borsäure mit so viel starkem Weingeiste, dass dadurch eine breiige Masse entsteht, und fügt hierauf etwa das dreifache Volumen conc. Schwefelsäure hinzu, befestigt schliesslich mittels eines Korkes in dem Flaschenhalse eine durch das Centrum desselben gehende ca. $^1/_2$ Zoll weite und $1^1/_2$ Fuss lange, unten u. oben offene Glasröhre und erhitzt den Inhalt der auf einem Drahtnetze oder einer irdenen Schale ruhenden Kochflasche bis zum Sieden, so erhält man bei Entzündung der aus der Glasröhre aufsteigenden Aetherdämpfe eine nicht selten fusslange, schön grün gefärbte Flamme des Borsäureäthers, in der sich mittels eines kleinen Taschenspectroskopes die bekannten Spectrallinien des Bors in auffallender Schönheit erkennen lassen. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf.; N. Rep. Pharm. **24.** 726)

A. Pinner, Ueber die Producte der *Einwirkung von Chlor und Brom auf den Aldehyd der Aethylreihe:* Crotonchloral, Nebenproducte bei der Bereitung desselben, Verbindungen und Zersetzungsproducte des Crotonchlorals, Mono-, Di- und Tribromhydrat. (Ann. Chem. **179.** 21; C.-Bl. 1870. 322. 657; 1875. 3.)

A. Pinner und **C. Bischoff,** Ueber die *Producte der Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral:* Chloralcyanhydrat, Trichlormilchsäure, Trichlormilchsäureäthyläther, Reduction der Trichlormilchsäure, Crotonchloralcyanhydrat, Trichlorangelactinsäure. (Ann. Chem. **179.** 74; C.-Bl. 1872. 309.)

A. Müntz, Ueber die *Umwandlung des Rohrzuckers* im Rohzucker u. im Zuckerrohre. Vf. erkennt aus seinen Versuchen, dass im Rohzucker und im Zuckerrohre ein reducirender Zucker vorhanden ist, welcher gewöhnlich aus einer inactiven Glykose und mitunter auch aus wechselnden Mengen normaler Glykose und Levulose besteht. (C. r. **82.** 210.)

A. Girard und **Laborde,** Ueber die *optische Inactivität* des in den käuflichen Zuckersorten enthaltenen *reducirenden Zuckers.* Die Vff. zeigen, dass im Rohrzucker, in den Melassen der Zuckerfabriken und der Raffinerien ein reducirender Zucker existirt, welcher keine wahrnehmbare Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt und daher bei der polarimetrischen Bestimmung nicht mit gemessen wird. (C. r. **82.** 214.)

Ant. Fleischer, Ueber *Dithiocyansäure.* Vor längerer Zeit hat Vf. als das Resultat des Studiums der Einwirkung von Kali auf Persulphocyansäure einen Körper beschrieben, welchen er den analytischen Resultaten zufolge als die isomere Modification des Rhodankaliums ansprechen zu können glaubte (C.-Bl. 1871. 213). Er hatte damals alkoholisches Kali in Anwendung gebracht und für die dabei eintretende Reaction die Gleichung

$$H_2C_2N_2S_2 + 2KHO = K_2C_2N_2S_2 + S + 2H_2O$$

aufgestellt. Später hat er auch die Einwirkung wässerigen Kalis studirt und ist zu denselben Resultaten gekommen. Wenn man im Molekül der Persulphocyansäure wie bisher 2 Atome C annimmt, so wird wohl der neue Körper im Molekül ebenfalls 2 Atome enthalten müssen. Der entsprechenden Sauerstoffverbindung, $H_2C_2N_2O_2$, Dicyansäure, gedenkend, betrachtet Vf. die neue Verbindung als das Kaliumsalz der Dithiocyansäure. Dieselbe kann aus dem Kaliumsalze durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden werden. Vf. erhielt sie als einen festen zerreiblichen Körper von dunkelgelber Farbe, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem leichter löslich und sich aus dieser Lösung in Form kleiner Kügelchen abscheidend; in Alkohol ebenfalls löslich, doch daraus nicht in Krystallen zu erhalten. Von dieser Säure wurden ausser dem Kaliumsalze das Barium-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Ammoniumsalz und der Aethyläther dargestellt. (Ann. Chem. **179.** 204.)

Ad. Claus und **Seippel,** Ueber die *Thioprussiansäuren.* (Ann. Chem. **179.** 148; C.-Bl. 1874. 279.)

A. Ladenburg, Ueber die *Constitution des Mesitylens.* (Ann. Chem. **179.** 163; C.-Bl. 1874. 674.)

J. J. Coquillion, Ueber die *Synthese des Anilinschwarz.* (vgl. 1875. 660.) Vf. hat in seiner ersten Mittheilung angegeben, wie man Anilinschwarz durch Elektrolyse von Anilinsalzen erhalten kann. Goppelsröder hat darnach (S. 19) Versuche mitgetheilt, bei welchen derselbe Schwarz durch directe Oxydation von Anilin erhalten hat. Vf. bemerkt mit Bezug hierauf, dass er den Farbstoff nicht allein aus zwei Salzen, wie Go. angiebt, erhalten, sondern die Reaction als eine ganz allgemeine bezeichnet habe, dass man vom elektrolytischen Standpunkte aus die Anilinsalze in 2 Gruppen theilen könne: Die Glieder der einen geben ein beständiges Schwarz, welches eine industrielle Anwendung finden kann, die der anderen dagegen ein veränderliches; einige Salze endlich, wie das Tartrat, scheinen gar keine Färbung zu geben. Die Versuche, welche Vf. seit jener Zeit ausgeführt hat, haben seine ersten Beobachtungen bestätigt. Um noch bestimmter als früher zu zeigen, dass das Anilinschwarz zu seiner Herstellung kein Metall gebraucht, hat er zu folgenden Maassregeln gegriffen. Die Kohlenelektroden wurden vor dem Gebrauch 5 Stunden lang in einem Chlorstrom geglüht, darauf in concentrirter Salpetersäure gekocht, abermals der Einwirkung

des Chlors ausgesetzt und zuletzt mit destillirtem Wasser gewaschen. Sie hatten eine Länge von 1 Decmtr. und waren an ihren oberen Enden mit Platindraht umwunden; zwei Bunsen'sche Elemente dienten zu den elektrolytischen Versuchen. Sobald die untere Spitze der Kohle mit dem Anilinsalze in Berührung kam, bedeckte sich die positive Elektrode mit Schwarz, während am anderen Pole Wasserstoff entwickelt wurde. Das Chlorhydrat und Sulphat des Anilins scheinen die einzigen zur industriellen Darstellung von Anilinschwarz geeigneten zu sein; sie geben, wie schon früher erwähnt, nach 24-stündiger Einwirkung des Stromes eine teigige schwarze Masse, welche den ganzen positiven Pol einnimmt. Dieselbe ist in concentrirter Schwefelsäure mit violetschwarzer Farbe löslich; durch Zusatz von Wasser schlägt sich sogleich eine grünliche Masse nieder. Dieses Verhalten scheint für das Anilinschwarz besonders charakteristisch zu sein. Die grünlichen Flocken können wieder schwarz werden durch Neutralisation mit Ammoniak oder Kali. — Das Arseniat und Phosphat des Anilins geben ebenfalls Schwarz. Allein mit 2 Bunsen'schen Elementen ist die Operation eine langsame und schwierige; diese Salzlösungen sind syrupartig, und nach Verlauf von 12 Stunden erhält man nur ganz geringe Mengen eines Schwarzes, welches in conc. Schwefelsäure mit violetrother Farbe löslich ist; durch Zusatz von Wasser scheiden sich auch hier grünliche Flocken ab. Das Schwarz aus dem Anilinnitrat, sowie das auch aus dem Acetat, geben diese Reaction nicht. Ihre Molecularconstruction muss daher eine verschiedene sein. In theoretischer Hinsicht ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass das Anilinschwarz auf synthetischem Wege darstellbar ist und dass dieselbe Methode wahrscheinlich noch zur Realisirung anderer Synthesen anwendbar ist. In praktischer Hinsicht haben diese Versuche ebenfalls ihre Bedeutung. Hierbei ist zu bemerken, dass die Lösungen möglichst concentrirt sein müssen. Erhöhung der Temperatur unterstützt die Reaction. Aber zur Erreichung einer gleichmässigen Farbe muss auch die Temperatur constant erhalten werden. (C. r. 82. 228.)

Fr. Goppelsroeder, Ueber das *elektrolytische Anilinschwarz.* Wenn ein schwacher oder starker galvanischer Strom durch eine kalte oder warme wässrige, verdünnte oder concentrirte, neutrale oder saure Lösung von Anilinchlorhydrat, -sulphat oder -azotat geht, so bildet sich in mehr oder weniger kurzer Zeit am positiven Pole ein grüner Niederschlag, welcher durch Violet und Blauviolet gehend zuletzt dunkelindigblau wird. Das Tartrat, Oxalat und Acetat geben nur einen braunen Niederschlag, begleitet von wenig Grün. Aendert man die Pole, so tritt an dem bisher positiven Pole Entfärbung ein, und dieselben Erscheinungen zeigen sich an dem negativen Pole. Die Reaction ist sehr empfindlich, 1 Mgr. Chlorhydrat in 60 C.-C. Wasser gelöst gab nach einigen Stunden noch immer eine grüne Färbung am positiven Pole. Mit einer Lösung von 1 Mgrm. desselben Salzes in 30 C. C. Wasser erhielt man nicht nur die grüne, sondern auch die blaue und violette Reaction. Mit 2,5 Mgrm. Anilinchlorhydrat in 30 C.-C. Wasser trat nach 2 Stunden Blau und theilweise Graugrün auf; 1 Stunde später hatte sich die Flüssigkeit gelbbraun und noch später sehr deutlich grün gefärbt. Die Flüssigkeit, in welcher die positive Elektrode hängt, zeigt sehr verschiedene Farben, bald Gelb, bald Orangeroth, bald Violet; wenn das Anilinsalz vollständig zersetzt ist, so erscheint sie farblos. Filtrirpapier, Baumwolle, Wolle und Seide, welche zur Ueberleitung des Stromes aus der einen Zersetzungszelle in die andere dienten, bedeckten sich gleichfalls mit dem Farbstoff, der an der Elektrode entstand, doch war ihre Färbung sehr verschieden, was daher kommt, dass die Flüssigkeit verschieden gefärbte Substanzen enthält, welche sich durch die Capillarität der Fasern trennen. Die negative Elektrode wird nur mit einem leichten schwarzen Schleier bedeckt und am Boden der negativen Zelle bildet sich nur ein leichter gelblich brauner Absatz. Die Flüssigkeit in dieser Zelle ist gelblich oder röthlichbraun gefärbt.

Der grüne Absatz, welchen man zuerst am positiven Pole erhält, wird im trockenen Zustande durch Ozon nicht verändert; er wird aber in Ammoniakgas grünblau und darauf blau; nach dem Verdampfen des Ammoniaks wird er von Neuem grün. Im feuchten Zustande wird er durch Ozon verändert, durch Erhitzen mit zweifach-chroms. Kalium ändert er sich in Dunkelvioletblau und wird durch Säuren wieder grün. Der dunkelindigblaue Niederschlag ist ein Gemenge von verschiedenen Farbstoffen, unter welchen sich Anilinschwarz findet; jene können durch die gewöhnlichen Lösungsmittel Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, verdünnte Säuren und Alkalien getrennt werden. Die Qualität und Quantität dieser Farbstoffe, welche das Schwarz begleiten, hängen von der Natur und Concentration der Flüssigkeit, von der Stärke des elektrischen Stromes, von der Temperatur und anderen Nebenumständen ab. Nach völliger Reinigung ist der Niederschlag am positiven Pole ein schönes krystallinisches Schwarz mit metallischem Glanze, nicht sublimirbar, und unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol und dessen Homologen, unveränderlich in schwachen Säuren, selbst beim Kochen, aber grün werdend durch Kochen mit conc. Essigsäure; er widersteht übrigens der Einwirkung reducirender und oxydirender Körper, ist in feuchtem und trockenem Zustande unveränderlich, durch Ozon sowie durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff, durch nascirenden Wasserstoff und durch Chlor. Er ist unlöslich in Alkalien, wird aber dadurch zum Theil modificirt, denn Alkohol zieht darnach einen blauen

Farbstoff aus, welcher durch Ammoniak grün und durch Säuren gelb wird. Wird das elektrolytische Schwarz unter Druck mit Alkohol erhitzt, so geht es in ein dunkles Violet über, welches durch Alkalien schöner wird und in verdünnten Säuren unveränderlich ist. Das Schwarz löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer violetten, grünblauen oder braunen Flüssigkeit, je nachdem die Schwefelsäure mehr oder weniger energisch einwirkt. Die violetten, braunen und grünen Lösungen geben mit Wasser einen grünen Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos oder röthlich und enthält im letzteren Falle einen rothen Körper, dessen alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt ein schönes Rosa giebt, welches ähnlich dem Naphtalinroth fluorescirt. Der durch Vermischen der schwefels. Lösung des Schwarz mit Wasser erhaltene grüne Niederschlag ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, obgleich er sich in Wasser so fein suspendiren lässt, dass er wie gelöst erscheint. Dieses Grün ist in warmer Schwefelsäure mit blassvioletter Farbe löslich und wird durch Wasser gefällt. Wenn man es längere Zeit mit Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich das Wasser nachher roth und Ammoniak bringt dann eine bläuliche gelb fluorescirende Färbung hervor. Mit kaustischem Kali wird es bläulich und die filtrirte Flüssigkeit roth; durch Ammoniak violett und selbst schwarz, aber Essigsäure färbt es von Neuem grün. Nach Hinzufügung von Ammoniak oder einem fixen Alkali wird die wässerige Flüssigkeit, in welcher das Grün suspendirt ist, intensiv blau, aber der Farbstoff bleibt immer suspendirt; nur eine ganz kleine Menge löst sich, denn die filtrirte Flüssigkeit ist schwach violettblau gefärbt. Durch nascirenden Wasserstoff verschwindet die Farbe allmälig. Das elektrolytische Schwarz entwickelt, wenn es mit Natronkalk in einem Verbrennungsrohre zur Rothgluth erhitzt wird, weisse Dämpfe, welche den Geruch des Anilins haben u. Curcuma bräunen; erhitzt man stärker, so entsteht Ammoniak. Wenn die Natronkalkschicht nicht lang genug ist, so erhält man zugleich einen violetten Sublimat, welcher sich in Alkohol zu einer Flüssigkeit löst, die im durchscheinenden Tageslicht violetblau, bei künstlichem Licht violetroth erscheint; diese Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure grün und durch Alkalien wieder blau. Die Gegenwart von Stickstoff in dem elektrolytischen Schwarz wurde auch durch Einwirkung von Kali dargethan. Die optische Prüfung des elektrolytischen Schwarz hat ergeben, dass es schwächer ist als die übrigen Anilinschwarze, mit denen Vf. es vergleichen konnte.

Vf. giebt diese Mittheilungen, mit deren Gegenstand er sich schon seit mehreren Jahren beschäftigt hat, wird aber, nachdem Coquillion zuerst damit an die Oeffentlichkeit getreten ist, Letzterem die weitere Untersuchung dieses Anilinschwarz überlassen. Dagegen beabsichtigt er später Versuche mitzutheilen, welche sich auf die Elektrolyse anderer Körper aus der aromatischen Reihe beziehen. (C. r. 82. 331.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Wilh. Marmé, Ueber das *Taxin*, das giftige Alkaloid der Blätter und Samen von Taxus baccata L. Obgleich wohl constatirte Vergiftungen durch die Beeren von Taxus baccata aus früheren u. auch aus neuester Zeit (vergl. Th. Husemann's Referat im Jahrbuch von Virchow und Hirsch 1874. 489) vorliegen, wird die Giftigkeit der Früchte und Samen der Eibe von vielen Seiten bestritten, während die intensiv toxische Wirkung fast aller übrigen Theilen des Strauches resp. Baumes allgemein anerkannt ist. Aus den wiederholt, aber meist vergeblich auf ihre wirksamen Bestandtheile untersuchten Taxusblättern hat Lucas drei Gran eines Körpers isolirt, den er Taxin nennt und von dem er einzelne chemische Reactionen angiebt. Dieses Taxin ist seitdem weder chemisch noch pharmakologisch untersucht worden. Lucas benutzte (vergl. A. und Th. Husemann, Die Pflanzenstoffe 488) zu seiner Darstellung im Wesentlichen das von Stass zum Nachweis von Alkaloiden angegebene Verfahren. Mittels desselben ist es nicht möglich, aus den reifen Samen des Taxus ein giftiges Princip zu gewinnen, u. auch für die Isolirung aus den Blättern erweist sich dasselbe als unzweckmässig, weil es nur mit sehr erheblichem Verluste zu einem unreinen Product führt. Einfacher und zur Darstellung des giftigen Bestandtheiles sowohl aus den Blättern wie den Samen geeignet erweist sich folgendes Verfahren. Das zu untersuchende Material, gepulverte Blätter oder Samen, wird wiederholt mit Aether ausgezogen, von den vereinigten Auszügen der Aether abdestillirt und der Rückstand — bei den Blättern hauptsächlich ein grünes, eigenthümlich aromatisch riechendes u. scharf schmeckendes Harz, bei den Samen reichliche Mengen fettes Oel — wiederholt mit angesäuertem, etwas erwärmtem Wasser geschüttelt. Das von dem Rückstande getrennte Wasser wird durch ein nasses Doppelfilter gegeben und aus dem klaren, farblosen Filtrat durch Ammon oder fixes Alkali das in schneeweisen, voluminösen Flocken sich ausscheidende Taxin gefällt. Gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bildet es ein weisses, krystallinisches, kaum in destillirtem, ziemlich leicht in angesäuertem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff — nicht in Petroleumäther — lösliches, geruchloses, sehr bitter schmeckendes Pulver. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt es roth; Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure lösen es ohne Farbenveränderung. Mit den

meisten für Alkaloide charakteristischen Reagentien — Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Kaliumsilbercyanid, Kaliumbichromat, Pikrinsäure — giebt es in saurer Lösung amorphe Niederschläge. Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumplatincyanür geben keine Fällung. Mit den gebräuchlichen Säuren vereinigt es sich nicht zu krystallisirten Salzen. Es ist stickstoffhaltig (mit frisch geglühtem Natronkalk erhitzt entwickelt es reichlich Ammoniak) schmilzt schon bei 80° C., verbrennt, stärker erhitzt, ohne Rückstand. Das Taxin ist in den Blättern sehr viel reichlicher enthalten als in den Samen. Seine toxische Wirkung stimmt nach Versuchen an Kalt- und Warmblütern, welche Vf. zum Theil in Gemeinschaft mit Borchers angestellt hat, ganz überein mit derjenigen der wässerigen, alkoholischen und ätherischen Blätterauszüge, wenn die letzteren wie die schwach angesäuerte wässerige Lösung des aus den Samen oder Blättern dargestellten Taxin subcutan applicirt oder in das Blut injicirt werden. (Med. C.-Bl. **14**. 97.)

J. Jobst, Ueber *Cotoin*. Man stellte das Cotoin folgendermaassen dar: Gröblich gepulverte Coto-Rinde wird im Verdrängungs-Apparate mit kaltem Aether bis zu vollständiger Erschöpfung extrahirt. Der ätherische Auszug wird im Wasserbade bis auf $^1/_{10}$ seines Volums abdestillirt, noch warm in eine Porcellanschale übergegossen und mit 6 Thln. warmen Petroläthers vermischt. Auf Zusatz dieses letzteren und nach erfolgter vollständiger Verdampfung des Aethyläthers scheiden sich grosse Mengen von Harz ab, während die überstehende, klare und noch warme Lösung abgegossen und krystallisiren gelassen wird. Es scheidet sich zwar mit den Krystallen immer noch etwas Harz ab, welches sich aber zumeist am Boden fest ansetzt, so dass die Krystalle durch Aufrühren u. Abgiessen unschwer getrennt werden können. Die krystallinische Masse wird nun auf einem Filter gesammelt, abgepresst und aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Das so erhaltene Cotoin stellt gelblich weisse, in der Farbe der Gallussäure des Handels ähnliche, leichte Krystalle dar, welche schon mit dem blossem Auge, leicht aber unter der Lupe oder dem Mikroskope als schön ausgebildete quadratische Prismen zu erkennen sind. Das Cotoin besitzt den beissenden Geschmack der Rinde im höchsten Grade, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich ferner in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von Benzin und Petroläther wird es schwieriger gelöst, dagegen ist es aus Alkohol leicht in grossen, schwefelgelben Prismen zu erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 124°. Alkalien lösen Cotoin leicht mit gelber Farbe, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt wird. Concentrirte Salpetersäure löst Cotoin in der Kälte allmälig, rasch beim Erwärmen mit bluthrother Farbe. Aus dieser Lösung werden bei starker Verdünnung mit Wasser braunrothe Flocken gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cotoin mit braungelber, Salzsäure mit rein gelber Farbe auf. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Sie reducirt in der Kälte Silber- und Goldsalze. Neutrales essigsaures Blei erzeugt darin keine Fällung, dagegen bringt Bleiessig einen hochgelben Niederschlag hervor. Eisensalze erzeugen in verdünnter Lösung eine braunrothe Färbung, aus concentrirten Lösungen scheidet sich ein schwarzbrauner Niederschlag ab. Die Fehling'sche Flüssigkeit wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reducirt. Aus den analytischen Resultaten leitet Vf. die Formel $C_{31}H_{30}O_6$ ab. Durch Fällen einer wässerigen Lösung von Cotoin mit Bleiessig erhielt man einen Niederschlag, der bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $C_{31}H_{30}O_6 + 2PbH_2O_2$ hatte. Das Cotoin ist den indifferenten chemischen Körpern zuzuzählen. (N. Rep. Pharm. **25**. 23.)

G. Schleich, Ueber das Verhalten der *Harnstoffproduction* bei künstlicher Steigerung der Körpertemperatur (Med. C.-Bl. **14**. 49.)

J. Forster, Ueber die *Eiweisszersetzung im Thierkörper* bei Transfusion von Blut und Eiweisslösungen. (N. Rep. Pharm. **25**. 35.)

7. Analytische Chemie.

Aug. Vogel, Ueber den *Nachweis der Salpetersäure im Trinkwasser durch Goldpurpur*. Bekanntlich ist unter den Reactionen auf Salpetersäure auch das Verhalten zu Goldblättchen aufgeführt. Man setzt zu der Lösung des salpetersauren Salzes Salzsäure u. etwas echtes Blattgold. Dieses wird schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr kleinen Mengen von Nitraten erst beim Erhitzen, entweder ganz oder theilweise aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Bleibt das Blattgold vollkommen unaufgelöst, so ist keine Salpetersäure vorhanden. Um mit Sicherheit zu erkennen, ob Gold aufgelöst sei, prüft man die Flüssigkeit nach Trennung des unaufgelösten Blattgoldes mittels Zinnchlorür. Dieses bringt selbst in der verdünnten Goldlösung eine purpurrothe Färbung hervor.

Diese Methode dürfte sich auch zur Prüfung des Trinkwassers auf Salpetersäure eignen. Zu dem Ende bringt man in eine kleine Porcellanschale 10—15 C.-C. des zu untersuchenden Wassers, setzt Goldblättchen und einige C.-C. chemisch reiner Salzsäure hinzu. In der Kälte zeigt sich keine Veränderung, beim Kochen aber und Abrauchen bis auf eine geringe Menge der Flüssigkeit bemerkt man, — vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Wasser

Salpetersäure enthält — ein theilweises Verschwinden der Goldblättchen und eine gelbliche Farbe der Lösung. Man verdünnt nun die abgerauchte Flüssigkeit mit etwas destillirtem Wasser und filtrirt von dem ungelöst gebliebenen Blattgolde ab. Je nach der Menge der im Wasser enthaltenen Nitrate zeigt die filtrirte Lösung auf Zusatz von Zinnchlorür eine rothe Färbung. Wie man weiss, werden die Nitrate durch concentrirte Salzsäure zersetzt, in der Art, dass sich z. B. in einer mit Salzsäure vermischten Lösung von salpetersaurem Kali Goldblättchen lösen. Die Methode, Salpetersäure im Trinkwasser durch Auflösen von Blattgold nachzuweisen, bietet somit vor anderen den Vortheil, dass die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, welche bei den Proben mit Indigo, Eisenvitriol und Brucin zur Zersetzung der Nitrate nothwendig ist, hinwegfällt. Da es sich beim Trinkwasser doch in der Regel um den Nachweis von Spuren der Salpetersäure handelt, so schliesst der erforderliche Zusatz von Schwefelsänre, indem dieselbe sehr häufig nicht vollkommen frei von Salpetersäure ist, mitunter eine Federquelle in sich ein. Dass dies namentlich bei der Brucinsalpetersäurereaction der Fall ist, darauf hat Vf. schon früher (1874. 427) hingewiesen. Eine Verunreinigung der Salzsäure mit Salpetersäure ist ihm bis jetzt noch nicht vorgekommen. Als ein Vorzug gegenüber den Salpetersäurereactionen mit Eisenvitriol und Brucinschwefelsäure, welche schnell verschwinden und daher nur vorübergehend wahrgenommen werden können, dürfte hervorzuheben sein, dass die rothe Farbe des Goldpurpurs sich unverändert erhält. Es ist sogar zu empfehlen, die von den Goldblättchen abfiltrirte Lösung, nachdem sie mit Zinnchlorür versetzt worden, einige Tage stehen zu lassen, wenn auch Anfangs keine rothe Färbung entsteht, so bemerkt man doch bisweilen nach dieser Zeit einen schwach hellrothen Bodensatz, welcher, wie es scheint, die geringsten Spuren von Salpetersäure im untersuchten Wasser kennzeichnet. Bleibt dagegen auch nach längerem Stehen der Bodensatz vollkommen weiss, so ist man berechtigt, das Wasser als gänzlich frei von Selpetersäure anzunehmen. Mit destillirtem Wasser hat Vf. bisher niemals diese röthliche Farbe zu beobachten Gelegenheit gehabt. Hat man mehrere Sorten Wasser auf Salpetersäure zu prüfen, so erscheint es geeignet, die Versuchsgläser neben einander aufzustellen, wobei sich durch die Verschiedenheit in der Intensität der rothen Färbung ein Schluss auf den grösseren oder geringeren Gehalt an Salpetersäure ziehen lässt. Jedenfalls ergiebt sich aus dem Vergleiche der Farbennuancen, welches der untersuchten Wasser verhältnissmässig am reichlichsten Salpetersäure enthält. Die hier beschriebene Reaction tritt ausser mit Nitraten nur noch mit Chlorsäure und Bromsäure ein. Erstere kommt wohl im Wasser nicht vor, letztere höchst selten als Ausnahme, so dass hierdurch kaum eine Befürchtung für die Sicherheit der Methode entstehen kann. (N. Rep. Pharm. **24**. 666.)

Alb. Pürkhauer, Ueber die *Prüfung des Zinnes auf einen Bleigehalt.* Vor Kurzem wurde eines Verfahrens von Fordos (1875. 378) zur Auffindung von Blei in Verzinnungen gedacht, welches darin besteht, die zu prüfende Oberfläche mit Salpetersäure zu betupfen, die Stelle gelinde zu erhitzen und den Fleck dann mit einer 5-proc. Jodkaliumlösung zu benetzen, worauf, wenn Blei vorhanden ist, der Fleck eine mehr oder weniger intensive Farbe annehmen soll. Als Vf. diese Reaction probirte, fand er, dass auch bleifreies Zinn nach der Behandlung mit Salpetersäure bei Benetzung mit Jodkaliumlösung eine mehr oder weniger stark gelbe Färbung zeigte, welche aber in diesem Falle offenbar von (durch noch vorhandene freie Säure ausgeschiedenes) Jod herrührte, da sich die Salpetersäure vom Zinn, selbst wenn dieses bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt wird, nicht vollständig wegtreiben lässt. Dass auf dem nicht bleihaltigen mit Salpetersäure behandelten u. erwärmten Zinn aus der hinzugebrachten Jodkaliumlösung wirklich Jod ausgeschieden wird, kann durch Betupfen des Fleckens mit Stärkekleister leicht nachgewiesen werden. Die obige Reaction auf Blei fällt aber jedesmal sicher aus, wenn man auf das gebildete Zinnoxyd vor dem Zusatze von Jodkaliumlösung einen Tropfen einer stark verdünnten Kalilauge bringt. (N. Rep. Pharm. **24**. 724.)

Finkelnburg, Ueber den *Nachweis thierischer Pigmente resp. Chromogene* in verdünnten farblosen Flüssigkeiten. Die hier empfohlene Methode scheint namentlich von Werth, wenn es sich darum handelt, den Zutritt von durch den Boden durchgesickerter, somit filtrirter Jaucheflüssigkeit zu Brunnenwassern nachzuweisen. Sie lehnt sich im Wesentlichen an die bezüglichen Untersuchungen von Fleck an. Das zu untersuchende Wasser wird vorerst im Wasserbade auf $^1/_4$ seines Volumens eingedampft und dadurch von den die Reaction störenden Erd-Carbonaten bereit; das Filtrat wird hierauf unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, mit Aetznatron alkalisch gemacht und sodann mit einer Silberlösung in unterschwefligsaurem Natron zu ein Zehntel-Normal im Ueberschusse wieder zum Kochen gebracht. Es entsteht hierbei vorerst ein gelöstes braunes Pigment, oder bei grösserem Gehalte an Chromogen ein braunrother Niederschlag. Durch Stehen an der Luft wird die hellbraune Flüssigkeit allmälig dunkelgrün. Diese Färbung ist bei Derivaten von Harnfarbstoffen dauernd, bei solchen von Gallenfarbstoffen wird die Flüssigkeit farblos unter Abscheidung schwärzlicher Flocken. Die zuerst entstandene braune Färbung verschwindet auf Zusatz überschüssiger Mineralsäuren oder Essigsäure vollständig und wird durch Al-

kalien nicht wieder hergestellt. Die durch Luftzutritt (Oxydation) entstandene grüne Färbung verändert sich dagegen durch Säuren nicht. (Pharm. C.-H. **17**. 26.)

8. Technische Chemie.

William, *Verbesserungen am Dankeofen zu Pittsburgh.* Der Ofen hat neuerdings wesentliche Verbesserungen erlitten, welche u. A. in Folgendem bestehen: Herstellung des Rotators von elliptischer Form mit systematischer Wasserkühlung und besserem Anschluss an den Feuerungsraum, zweckmässigere zweicylindrische Dampfmaschine, Vergrösserung des Feuerungsraumes etc. Eine Anzahl Oefen mit diesen neueren Verbesserungen sind im besten Gange und liefern für Blechplatten ausgezeichnetes Eisen. (Engin. and Min. Journ. **20**; B. u. Hüttenm. Z. **35**. 19.)

W. K., *England und seine Mineral-Production.* (B.- u. Hüttenm. Z. **35**. 29. 47.)

S. Jenny, *Türkischrothfärberei.* (Must.-Z. **25**. 10. 18. 26.)

Gautier, Ueber das *Entphosphorn von Eisenerzen* nach J. Jacobi. Dieses Verfahren ist von Jacobi im J. 1870 (1871. 602) bekannt gemacht worden und seit jener Zeit von ihm selbst auf der Adalberthütte zu Kladno in Anwendung. Gautier, welcher die Hütte besichtigte, hat darüber einen Bericht in dem Vereine von Civilingenieuren zu Paris erstattet, dem wir Folgendes entnehmen. Die Erze, welche zu Kladno verarbeitet werden, enthalten nach dem Rösten noch $1^1/_2$ p. c. Phosphor. Das geröstete Erz wird in grosse Bassins gebracht, deren Seiten aus Bretern bestehen und die 10000 Ctr. aufnehmen. In Oefen mit horizontaler Sohle, analog denen zur Schwefelsäurefabrication, wird Schwefelkies geröstet, die schweflige Säure mit Wasser in besonderen Apparaten condensirt und dann in die Auslaugebassins geführt; diese Lösung bleibt 24 Stunden in Berührung mit dem Erz, dann entleert man, um abtropfen zu lassen; hierauf gelangt sie in ein gewundenes Eisenrohr, ähnlich den Winderhitzungsröhren, und wird auf 80 oder 90° erwärmt. Der Ueberschuss an schwefliger Säure entweicht und man erhält so ca. 30 p. c. der ursprünglich erzeugten Menge. Die Flüssigkeit wird in ein Bassin geleitet, wo sie in Form eines weissen unfühlbaren Pulvers unreines Thonerdephosphat absetzt. Nach Angabe der Hüttenbeamten ist die Durchschnittszusammensetzung des Röstgutes vor u. nach dem Entphosphorn folgende:

	vor	nach
Eisen	43 p. c.	46 p. c.
Thonerde	14—18	6—8
Kieselsäure	14—16	20—22
Phosphor	$1^1/_2$	$^1/_4$

Die Kalkerde, welche 4 p. c. erreichte, fällt nach Vf's. Analyse auf ca. 1 p. c. Er nahm während der Arbeit Proben und fand in denselben an Phosphor in Procenten:

	Erz	Roheisen	Puddeleisen
Rohes Erz	1,1—1,2	1,7—2,1	0,8—0,9
Erz mit schwefliger Säure behandelt	0,2—0,3	0,5—0,6	0,1—0,2
Erz in gewöhnlichem Wasser gewaschen	0,5—0,6	1,0—1,1	—

Man bemerkt ein bedeutendes Entphosphorn durch Auslaugen mit gewöhnlichem Wasser. Da das Erz auch kiesig ist, so bilden sich beim Rösten Schwefelsäure und Sulphate, die in Gegenwart des Wassers die Phosphate auflösen. Der Zweck dieses einfachen Auslaugens ist die Erzeugung eines kohlenstoffreichen und festen Giesserei-Roheisens; der Schwefel erleichtert die Auflösung des Kohlenstoffes u. erschwert die Bildung sehr grauen Roheisens. (D. Ind.-Z. 1876. 26.)

Untersuchungen über den Aldehyd,

von

BERTHELOT.

Vf. hat die Wärmemenge bestimmt, welche bei der Transformation des Aldehyds in Essigs. entwickelt wird. Diese Oxydation kann sehr glatt durch übermangansaures Kali ausgeführt werden. Man löst ein bekanntes Gewicht Aldehyd in Wasser; andererseits nimmt man von einer sehr reinen Kaliumpermanganatlösung (20 Grm. im Liter) ein genau bekanntes, etwa doppelt so grosses Volum, als nöthig ist, um den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff zu liefern. Die Permanganatlösung mischt man mit ihrem dreifachen Volum reiner verdünnter Schwefelsäure, welche 1 Aeq. (49 Grm.) im Liter enthält; dies beträgt etwa 24 Aeq. Schwefelsäure für 1 Aeq. Permanganat. Zu dieser Mischung setzt man bei gewöhnlicher Temperatur auf einmal die Aldehydlösung, mischt schnell und schüttelt. Es bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von Manganoxyd, welcher sich trotz des grossen Ueberschusses von Schwefelsäure nicht wieder löst; darauf giesst man eine titrirte Lösung von Oxalsäure hinzu und zwar etwa doppelt so viel, als nöthig ist, um die Reduction zu vollenden. Die Flüssigkeit klärt sich sogleich und entfärbt sich in einigen Minuten. Es bleibt jetzt nur noch übrig, eine titrirte Permanganatlösung so lange hinzuzufügen, bis die charakteristische Rosafärbung die Vollendung der Reaction anzeigt.

Wenn man von dem in der Permanganatlösung disponiblen Sauerstoffe den von der Oxalsäure in Anspruch genommenen abzieht, so entspricht die Differenz derjenigen Menge, welche zur Oxydation des Aldehyds gedient hat. Vf. fand beim Titriren der zu den calorimetrischen Versuchen benutzten Flüssigkeiten, dass 1 Aeq. Aldehyd, $C_4H_4O_2 = 44$ Grm., 16,0 und 16,5 Grm. Sauerstoff, d. h. genau 2 Aeq. absorbirte.

Man kommt nahezu zu demselben Resultate, wenn man die Permanganatlösung in der fast dreifachen theoretischen Menge allmälig zu einem Gemische von verdünnter Schwefelsäure und in Wasser gelöstem Aldehyd setzt und dann die braune Flüssigkeit durch Oxalsäure vollständig reducirt.

Fügt man die Aldehydlösung zu einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Permanganatlösung, welche nur die äquivalente Menge disponiblen Sauerstoff enthält, so erfolgt die Oxydation nur in sehr unvollständigem Maasse. Durch Titriren des Gemisches findet man, dass der Aldehyd nur etwa $^2/_5$ des Sauerstoffes in Anspruch genommen hat, gleich als enthielte der Niederschlag ein übermangansaures Manganoxyd, Mn_2O_7,Mn_2O_3; doch konnte die Existenz eines solchen nicht nachgewiesen werden.

Auf Grund dieser Thatsachen kann man nun leicht die Wärme messen, welche bei der Oxydation des Aldehydes zu Essigsäure entwickelt wird.

Erste Phase. — Man löste ein bekanntes Gewicht reinen Aldehyd (0,783 Grm.) in 100 C.-C. Wasser und bestimmte die Temperatur der Flüssigkeit. Andererseits brachte man 300 C.-C. verdünnter Schwefelsäure (49 Grm. = 1 Liter) in das Calorimeter, gab 100 C.-C. titrirter Permanganatlösung (20 Grm. = 1 Lit.) hinzu, maass die durch die Mischung entwickelte Wärme und verfolgte den Gang des Thermometers einige Minuten. Hiernach setzte man die Aldehydlösung hinzu und beobachtete wiederum das Thermometer: Die Oxydation begann sogleich; in weniger als einer Minute stieg das Thermometer mehr als 2,5°; das Maximum wurde nach 6 bis 8 Minuten erreicht. Dasselbe blieb 2 Minuten lang beständig, darauf begann die Abkühlung, welche man $^1/_4$ Stunde lang beobachtete. Die hierbei entwickelte Ge-

sammtwärmemenge wurde im Mittel +83,2 für $C_4H_4O_2$ = 44 Grm. gefunden; allein es ist nöthig, die Reduction zu einem bestimmteren Endzustande weiter zu führen.

Zweite Phase. — Man bringt in einen Ballon 100 C.-C. einer titrirten Lösung von reiner Oxalsäure (90 Grm. = 4 Lit.), misst die Temperatur und bringt die Lösung in das Calorimeter. Die Temperatur steigt sogleich. In 3 Minuten wird ein neues Maximum erreicht; zugleich entfärbt sich die Flüssigkeit und wird klar. Man folgt dem Gange des Thermometers $^1/_4$ Std. lang. Endlich bestimmt man den Ueberschuss an Oxalsäure.

Berechnung. — Die totale Wärmemenge, welche während dieser zwei Phasen entwickelt wird, ist leicht zu berechnen; sie entspricht der Oxydation eines bekannten Gewichtes Aldehyd und Oxalsäure: der durch den Aldehyd fixirte Sauerstoff muss 2 Aequivalente betragen, woraus sich ein Mittel zur Verification ergiebt. Endlich kennt man den Wärmeüberschuss bei der Oxydation durch Permanganat im Vergleiche zur Oxydation durch freien Sauerstoff.

Die Rechnung ergiebt, dass $C_4H_4O_2$ (gelöst) + O_2 (Gas) = $C_4H_4O_4$ gelöst bei 14° + 66,2 und 67,6 giebt, im Mittel . . . . . +66,8 Cal.

Vf. wollte die Wärmetönung bei der Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure finden, welche unter Anwendung anderer Aggregatzustände auftritt. Früher wurde gefunden:

$C_4H_4O_2$ flüssig + 120 H_2O_2 bei 23° entwickelt	+3,6
$C_4H_4O_4$ „ + 100 H_2O_2 bei 14° „	+0,3
$C_4H_4O_4$ fest absorbirt beim Schmelzen	—2,5
$C_4H_4O_4$ flüssig bindet beim Verdampfen nach Favre u. Silbermann	—6,1

Vf. hat nun noch die Verdampfungswärme des Aldehyds bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt und für $C_4H_4O_2$ 5,99 und 6,01 gefunden, im Mittel —6,0. Aus diesen Zahlen berechnet sich:

$C_4H_4O_2$ rein + O_2 = $C_4H_4O_4$ flüssig entwickelt . . .	+70,1
$C_4H_4O_2$ „ + O_2 = $C_4H_4O_4$ fest entw.	+67,6
$C_4H_4O_2$ Gas + O_2 = $C_4H_4O_4$ Gas entw.	+70,0

Werthe, welche denen für Kohlenoxyd und Wasserstoff nahe stehen, denn

C_2O_2 Gas + O_2 = C_2O_4 Gas entwickelt	+69
H_2 Gas + O_2 = H_2O_2 Gas „	+59.

Bildung aus den Elementen. Diese Bildung leitet sich aus der Essigsäure ab: C_4 + H_4 + O_4 $C_4H_4O_4$ flüssig entwickelt + 116 (nach früheren Untersuchungen des Vf's.); also

C_4 (Diamant) + H_4 + O_2 = $C_4H_4O_2$ flüssig entwickelt + 46; Gas +40

Bildung aus Aethylen: C_4H_4 + O_2 = $C_4H_4O_2$ Gas entwickelt + 48; diese Reaction wurde direct durch Chromsäure ausgeführt.

Bildung aus Alkohol durch Zersetzung in Rothglühhitze:

$C_4H_6O_2$ Gas = $C_4H_4O_2$ Gas + H_2 absorbirt ungefähr . . —24

Durch Oxydation findet im Gegentheile Wärmeentwickelung Statt:

$C_4H_6O_2$ Gas + O_2 = $C_4H_4O_2$ Gas + H_2O_2 Gas entwickelt .	+35
Alle Körper ausser Sauerstoff flüssig	+41

Reduction der Essigsäure:

$C_4H_4O_4$ Gas + H_2 = $C_4H_4O_2$ Gas + H_2O_2 Gas absorbirt . —11

deshalb lässt sich diese Reaction auch nicht direct ausführen.

Verbrennungswärme:

C_4 H_4O_2 flüssig + O_{10} = 2 C_2O_4 + 2 H_2O_2 flüssig . . .	+280
„ Gas + O_{10} = 2 C_2O_4 + 2 H_2O_2 Gas	+266

Wichtigste Reactionen:

Wasserstoff. — Entstehung von Alkohol (indirecte Reaction):

$C_4H_4O_2$ flüssig + H_2 = $C_4H_6O_2$ flüssig + 28; alles gasförmig . +32

$C_4H_4O_2$ Gas + H_2 = $C_4H_6O_2$ Gas entw. . . . . +37,

eine Reaction, welche ungefähr gleichwerthig ist, mit der Reduction des Aldehyds durch Jodwasserstoffsäure.

Sauerstoff. — Bildung von Essigsäure: +70.

Chlor und Halogene:

Acetylchlorür $C_4H_4O_2 + Cl_2 = C_4H_3ClO_2 + HCl$: +39,5

Acetylbromür $C_4H_4O_2 + Br_2 = C_4H_3BrO_2 + HBr$: + 16, Br_2 Gas: +23,0

Acetyljodür $C_4H_4O_2 + J_2 = C_4H_3JO_2 + HJ$: — 9,8; J_2 Gas: — 0,8

Vf. hat bereits darauf hingewiesen, dass die negativen Zahlen für die Jodverbindungen auf die Unmöglichkeit der directen Bildung derselben hinweisen.

Zersetzung durch Wärme:

Pyrogene Reactionen (hervorgerufen durch eine den Affinitäten fremde Energie):

$C_4H_4O_2$ Gas = $C_2H_4 + C_2O_2$ . . . . . —5,5

$C_4H_4O_4$ „ = $C_4H_2 + H_2O_2$ Gas . . . . . —45.

(C. r. 82. 119.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Einfluss der Säuren in der Türkischrothfärberei, von A. Rosenstiehl. Vf. hat früher gezeigt, dass man bei der Färberei mit Alizarin und Purpurin die besten Resultate erhält, wenn man in das Bad gleiche Aequivalente dieser Substanzen und löslichen doppelt kohlensauren Kalk bringt. Er hat bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen von Neuem verschiedene Thatsachen beobachtet, welche sich auf die chemischen Functionen dieser Farbstoffe beziehen. Wenn man ein Farbebad mit Wasser beschickt, welches Calciumdicarbonat enthält, so tritt, sobald die Temperatur steigt, eine Reaction zwischen dem Salze und dem Farbstoffe ein, deren Resultat die Bildung eines unlöslichen Kalklackes ist, welcher keinen Antheil an der Wirkung des Farbstoffes nimmt. Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass der Verlust unter den günstigsten Bedingungen immer noch $^2/_5$ des Farbstoffes beträgt. Früher hat Vf. ausgesprochen, dass Kohlensäure den Alizarinkalklack rasch, den Purpurinlack langsamer zersetze, aber dass sie durch ihre Gegenwart sehr die Entstehung des letzteren Lackes verzögere. Es geht aus dieser Beobachtung hervor, dass man Verlust vermeiden wird, wenn man durch das Bad einen continuirlichen Strom von Kohlens. leitet. In der That hat der Versuch dies bestätigt: bei Gegenwart von Kohlensäure wird die Bildung des Kalklackes verhütet und das Bad vollständig erschöpft, während die Farben viel intensiver werden. Nachdem diese günstige Wirkung der Kohlensäure durch Versuche im Kleinen dargethan war, hat Vf. mit grösseren Mengen gearbeitet, um annähernd unter Verhältnissen zu arbeiten wie in der Technik. Es wurden 25 Quadratmtr. Stoff mit 50 Lit. Wasser in Arbeit genommen. Hier aber waren die Resultate von den Beobachtungen im Kleinen sehr verschieden, d. h. man konnte einen günstigen Einfluss der Kohlensäure nur dann beobachten, wenn die Menge des Calciumcarbonates zu bedeutend war. Offenbar liegt die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens in der im Wasser von vornherein gelösten Kohlensäure, welche sich der Bildung der Kalklacke wiedersetzt. Obwohl nun im Kleinen mit demselben Wasser gearbeitet wurde, so entweicht jedenfalls die absorbirte Kohlensäure aus der zur Anwendung gekommenen geringen Menge Wasser viel leichter als im Grossen, in welchem Falle die Färbung vollendet und das Bad erschöpft sein kann, bevor alles Gas in die Luft diffundirt ist. Durch diese Thatsache erklärt sich eine in der Praxis wohlbekannte Erscheinung: es ist nämlich unmöglich, mehrere Färbungen hintereinander in demselben Bade zu machen, selbst wenn man neuen Farbstoff und Kreide hinzusetzt; die Kohlensäure hat sich während der ersten Operation zum Theil entwickelt, und der noch zurückbleibende Rest reicht nicht mehr für eine neue Färbung aus. Daher ist diesem in den natürlichen Wässern gelösten Gase eine hohe Bedeutung in der Färberei zuzuschreiben.

Nachdem Vf. hierdurch auf den Einfluss aufmerksam geworden war, den eine Säure auf die Färberei ausüben kann, hat er mit anderen Calciumsalzen Versuche angestellt und gefunden, dass essigs. Calcium und Essigsäure vortheilhaft statt kohlens. Calciums und Kohlensäure angewendet werden können. Während der Operation bemächtigt sich das gebeizte Gewebe zugleich des Kalkes

und des Farbstoffes; die Essigsäure wird frei und verdampft mit dem Wasser oder häuft sich in dem Bade an, ohne zu schaden. Die Versuche mit essigsaurem Calcium wurden auf verschiedene Farbstoffe des Krapps, sowie auch auf Extracte und auf künstliche Alizarine ausgedehnt und zeigten, dass keine dieser Substanzen gefällt wird, wenn die Menge des Kalksalzes nicht mehr als 2 Aeq. für 1 Aeq. Farbstoff beträgt, und wenn man Sorge trägt, das Bad von Anfang an anzusäuern.

Die Farben gehen aus diesen Bädern vollkommen gesättigt hervor; die Bäder selbst werden erschöpft und sind nach dem Färben klarer als bei Anwendung von Kohlensäure. Die vortheilhafte Wirkung des Calciumacetates hat sich auch bei Versuchen im Grossen bewährt; man kann mehrere Färbungen hinter einander in demselben Bade machen, wenn man neuen Farbstoff und Acetat zusetzt. Der Vortheil dieser Methode leuchtet ein: Es ist nicht mehr nöthig, das Bad auf einmal zu erschöpfen; man kann bei Gegenwart eines Ueberschusses von Farbstoff färben und bei niedrigerer Temperatur und rascher arbeiten.

Die Essigsäure ist nicht die einzige, welche durch das Alizarin und dessen Verwandte bei Gegenwart der Oxyde von Eisen und Aluminium, die als Beizmittel dienen, deplacirt wird. So werden z. B. auch Chlorüre und Nitrate zersetzt. Das Anfangs neutrale Bad wird rasch sauer in dem Maasse, wie die Färberei fortschreitet; aber in einem gewissen Augenblicke tritt die umgekehrte Wirkung ein und es wird kein Farbstoff mehr fixirt. Bei Anwendung dieser beiden Salze erhält man gleichwohl weit schönere Resultate als mit destillirtem Wasser allein, und deshalb ist es richtig, dass der Kalk zur Bildung der sogen. Krappfarben unentbehrlich ist. Das Alizarin und seine Verwandten verhalten sich bei Gegenwart von Oxyden, welche als Beizmittel dienen, wie starke Säuren, deren Wirkung aber durch eine umgekehrte Reaction begrenzt ist, indem der Farbelack mit doppelter Base selbst wieder durch die Säuren angegriffen wird. Wenn man passende Mittel anwendet, um die Säuren in dem Maasse, wie sie frei werden, zu eliminiren oder zu neutralisiren, so kann die chemische Reaction vollkommen von Statten gehen und die Färbung wird sich in einer vollkommenen Weise vollziehen. Die Industrie liefert uns ein bemerkenswerthes Beispiel einer Verdrängung der Säuren durch diese Farbstoffe in der Bildung des Roths aus Krappextract oder künstlichem Alizarin durch Dampf; hier finden sich die genannten Substanzen gemengt mit Acetaten, Sulphaten, Nitraten und Chloriden von Aluminium und Calcium, welche sie wenigstens theilweise zersetzen müssen, um sich mit den darin enthaltenen Basen zu verbinden und auf der Gewebsfaser zu fixiren. (C. r. **82**. 86.)

Nachweis des Nitrobenzols; von JACQUEMIN. Eine Methode des Nachweises von Nitrobenzol in Bittermandelöl, Kirschwasser u. dergl. gründet Vf. auf die Reduction zu Anilin, welche das Nitrobenzol in Berührung mit Natriumstannit (Zinnoxydulnatron) erleidet. Wenn man eine Zinnchlorürlösung mit überschüssigem d. h. soviel Natronhydrat versetzt, bis der Anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, dann einige Tropfen der auf Nitrobenzol zu prüfenden Substanz zusetzt und kurze Zeit erwärmt, so wird hinreichend Anilin gebildet, um auf Zusatz von einem Tropfen Phenol und etwas unterchlorigsaurem Natron die bekannte blaue Farbe des erythrophenylsauren Natrons mit Entschiedenheit hervortreten zu lassen. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 455; Arch. Pharm. [3] **8**. 86.)

Ueber die Fehlerquellen bei der Prüfung auf sehr geringe Mengen Jod, von AD. CHATIN. Vf. ist von verschiedenen Seiten aufgefordert worden, die Methode mitzutheilen, welche er vor Jahren angewendet hat, um die fast allgemeine Gegenwart von Jod in vielen Körpern, sowie in der Atmosphäre und im Wasser darzuthun. Es sind seiner Zeit die Beobachtungen des Vf's. vielfach angegriffen worden und Vf. sieht sich nunmehr veranlasst, durch eine genaue Mittheilung seiner Untersuchungsmethode zu zeigen, welche ausserordentliche Vorsichtsmaassregeln man anwenden muss, um geringe Mengen Jod nicht zu übersehen. Zur Bestätigung dessen führt er beispielsweise an, dass ein geschickter Chemiker im Collège de France 6 Cubikmtr. Luft mit 2 Lit. destillirtem Wasser gewaschen und bei der Prüfung auf Jod keine Spur davon aufgefunden hat, während sich herausstellte, dass schon in $^1/_2$ Lit. des dazu angewandten destillirten Wassers das Jod mit grosser Deutlichkeit nachgewiesen werden konnte.

Soll ein Fluss- oder Brunnenwasser auf Jod geprüft werden, so verfährt man in folgender Weise. Zuerst werden durch einen Ueberschuss von reinem (jodfreien) kohlens. Kalium die löslichen Kalk- und Magnesiasalze gefällt. Auf diese Weise wird das in dem Wasser enthaltene Jod fixirt u. bleibt in dem Verdampfungsrückstande, welchen man schwach glüht, um die organische Substanz zu zerstören. Die Erdcarbonate, welche sich während des ersten Viertels der Abdampfung abscheiden, beseitigt man durch Decantation. Gegen das Ende der Abdampfung muss das Feuer vermindert werden, um ein Verspritzen zu verhüten. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da das Jod gerade in den letzten zu verdampfenden Tropfen gelöst ist. Der Ueberschuss des kohlensauren Kaliums, der nach der Fällung der Erdcarbonate in der Flüssigkeit gelöst bleibt, muss um so grösser sein, je reicher das Wasser an organischer Substanz ist. Ob dieser Ueberschuss gross genug war, lässt sich sowohl daraus erkennen, dass der Rückstand nach dem Glühen farblos erscheint, als auch daraus, dass er nach dem Zusatze von 90 procent. Alkohol durch Fixation des darin enthaltenen Wassers teigig wird; erscheint er im Gegentheile pulverig u. trocken, so ist nicht hinreichend kohlensaures Kalium angewendet worden und das Jod ist dann beim Glühen zum Theil oder gänzlich entwichen.

Man behandelt den Glührückstand zu mehreren Malen (in der Regel reichen drei Wiederholungen aus) mit Alkohol, decantirt die alkoholische Lösung und bringt dieselbe in eine Platinschale, welche wenigstens 4 Mal so viel fasst als die alkoholische Flüssigkeit zusammen beträgt; denn man muss, bevor man zum Abdampfen schreitet, etwa das gleiche Volumen reinen destillirten Wassers* hinzusetzen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würde die alkoholische Flüssigkeit an den Wänden der Platinschale aufsteigen und dort verdampfen, anstatt sich unten am Boden der Schale zu concentriren, und man würde hier das Jod vergebens suchen, während es an den Wänden der Schale haftet. Es ist nicht überflüssig hinzuzufügen, dass man durch wiederholtes Schwenken der Flüssigkeit in der Platinschale die an der Wand haftenden Theile wieder mit der Flüssigkeit zu vereinigen suchen muss. Auch muss man die Temperatur, je weiter die Abdampfung fortschreitet, um so mehr erniedrigen. Zuletzt erhitzt man den trockenen Rückstand etwas stärker, um die Reste organischer Substanz, die beim ersten Glühen noch unzersetzt waren und die der Alkohol etwa hinzugeführt hat, zu beseitigen, da deren Gegenwart die Probe auf Jod unklar machen würde. Der hiernach ausschliesslich am Boden haftende Rückstand muss ganz weiss und kaum wahrnehmbar sein. Wenn man hiervon eine grössere Menge erhält, so sind noch zuviel alkalische Salze vorhanden und man muss das Ausziehen mit Alkohol wiederholen. Eine letzte Bedingung, welche ebenfalls nothwendig eingehalten werden muss, besteht darin, den Rückstand nur in einer ganz minimalen Quantität Wasser (zwei Tropfen oder nur einen) zu lösen und dann mit einem Glasstäbchen auf dem Boden der Schale umherzufahren, um das darin vorhandene Jodür zu lösen. Dann theilt man die Flüssigkeit in 4 Tröpfchen: den einen lässt man in der Schale u. drei bringt man auf einen Porcellanscherben. Dem einen Tropfen fügt man Palladiumchlorür hinzu, die anderen mischt man mit ein wenig frisch bereitetem Stärkekleister und sodann den einen mit Salpetersäure, den anderen mit Schwefelsäure und den dritten mit Chlorwasser.

Durch letzteres tritt die Bläuung nur dann ein, wenn die Jodmenge verhältnissmässig bedeutend ist. Am sichersten ist die Probe mit Palladiumchlorür. Beschränkt man sich nur auf die Anwendung von Chlorwasser, so fallen die Prüfungen unsicher aus, namentlich dann, wenn die zu prüfende Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Auf diese Weise ist es wohl zu erklären, dass viele Chemiker Jod weder in Wässern noch in der Luft noch in der Pflanzenasche haben nachweisen können. Die Gegenwart von Jod im Ackerboden, in Metallen, im Schwefel etc. weist man nach, indem man die betreffenden, vorher hinreichend fein gepulverten Körper mit einer siedenden Lösung von kohlens. Kalium auszieht und dann diese Flüssigkeit ebenso behandelt, wie hier für das Wasser angegeben ist. Was salzhaltige Wasser (Meerwasser etc.) und Chlor- und salpetersäurehaltige Brunnenwässer betrifft, so ist es am besten, sie mit Eisenchloridlösung zu versetzen, zu 3 Viertheilen abzudestilliren und das Destillat in einer Vorlage mit etwas kohlens. Kalium aufzufangen. Mit dem Destillat verfährt man dann ebenso wie oben.

Um sich vor Irrthümern, die in der Anwendung unreiner Reagentien begründet sein könnten, zu hüten, ist es gut, gleichzeitig mit dem Versuche einen Parallelversuch auszuführen, indem man dieselben Reagentien ohne Zusatz des zu prüfenden Objectes in gleicher Weise behandelt. (C. r. **82.** 128.)

Ueber Potasche, von H. Grüneberg. Vor nicht länger als 20 Jahren wurde noch die gesammte Menge der im Handel vorkommenden Potasche aus der Asche des Holzes, überhaupt der kalihaltigen Pflanzen dargestellt. Die Steppen von Kasan, die Bukowina, die mährischen Wälder und die Urwälder Canadas waren die Hauptproductionsorte für diese in manchen Industrien unentbehrliche Verbindung. Die Kostbarkeit der Rohstoffe, die Ausrottung der zur Potascheproduction herangezogenen Waldungen, die weite Entfernung der Productionsorte machten die Potasche zu einem theuren Artikel, zu einem solchen, mit dem sparsamer umzugehen man sich im Laufe der Zeit gezwungen sah. Die Zeit, in welcher man selbst die festen Natronseifen mit Hülfe von Potasche darstellte, indem man die zuerst gebildeten Kaliseifen mit Kochsalz zerlegte, aussalzte, ist längst vorüber; lange schon hat man für harte Seifen die Potasche durch die seit Einführung des Leblanc'schen Verfahrens Jahr für Jahr billiger werdende Soda ersetzt, Soda in die Glasfabrication eingeführt und Soda selbst der Wäsche der Hausfrauen dienstbar gemacht. Nur bei einigen Industrien kann man die Potasche, das kohlensaure Kalium, nicht entbehren; es ist dies namentlich bei der Fabrication der Schmierseifen, bei der des Blutlaugensalzes und bei der Darstellung des Krystallglases der Fall. Je mehr nun die Wälder gelichtet wurden, umsomehr musste man darauf Bedacht nehmen, andere Productionsquellen für Potasche aufzusuchen, und so haben sich denn im Laufe der letzten 20 Jahre verschiedene neue Fabricationen ausgebildet, welche in drei Kategorien zusammenzufassen sind und merkwürdiger Weise allen drei Naturreichen, dem Pflanzen-, Thier- und Mineralreiche, angehören. Es sind dies die Fabricationen von Potasche

---

* Destillirtes Wasser wird man nur dann jodfrei erhalten, wenn man dem Wasser, aus dem es bereitet wird, vorher kohlens. Kalium zusetzt; die gleiche Vorsicht muss auch beim Alkohol angewendet werden, den man zum Ausziehen des Rückstandes anwendet.

1. aus der Rübenmelassenkohle (Schlempekohle),
2. aus dem Schafschweisse der Wollwäschereien,
3. aus schwefelsaurem Kalium oder allgemeiner, aus den kalihaltigen Abraumsalzen des Stassfurter Steinsalzlagers dargestellt.

Indem wir auf die Notizen, welche Vf. über die beiden ersten Fabricationsmethoden giebt, verweisen, beschränken wir uns hier auf die Darstellung des Verfahrens, welches auf den Stassfurter Werken zur Ausführung gelangt ist. Dasselbe besteht in folgenden Operationen:

1. Bildung eines Doppelsalzes aus schwefelsaurem Kalium u. schwefelsaurem Magnesium durch Einwirkung einer heissen Lösung von schwefelsaurem Magnesium (Kieserit) auf Chlorkalium nach folgender Reaction:

$$3\,KCl + 2\,MgSO_4 = MgSO_4,K_2SO_4 + KCl,MgCl_2.$$

2. Zerlegung des zuerst angeführten Doppelsalzes, indem man dessen heisse Lösung auf Chlorkalium einwirken lässt oder das ungelöste Doppelsalz mit einer kalten Chlorkaliumlösung macerirt, nach folgender Gleichung:

$$K_2SO_4,MgSO_4 + 3\,KCl = 2\,K_2SO_4 + KCl,MgCl_2.$$

3. Zerlegung des gebildeten künstlichen Carnallits ($KCl,MgCl_2$) durch Raffination oder Maceration mit kaltem Wasser.

Bei Aufwand von 3 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Magnesiumsulphat erhielt man daher als Endproducte 1 Mol. Kaliumsulphat, 1 Mol. Magnesiumchlorid und 1 Mol. Kaliumchlorid zurück.

Das wiedergewonnene Chlorkalium geht stets aufs Neue in den Kreislauf über u. nur das Chlormagnesium wird eliminirt. Das letztere Salz ist es, welches die rasche und genaue Zerlegung der auf einander wirkenden Salze sehr beeinträchtigt. Auf ähnliche Schwierigkeiten ist Balard (A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862. 31) bei der Zerlegung des Chlornatriums durch Magnesiumsulphat, welche in der Kälte vor sich geht, gestossen; auch hierbei giebt das entstehende Magnesiumchlorid zu unerfreulichen Complicationen des Processes Veranlassung.

Der Umfang der jetzigen Potasche-Industrie überhaupt lässt sich im Grossen und Ganzen durch folgende Zahlen veranschaulichen.

1. Holzasche.

Russland, Canada, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Ungarn, Galizien	20000 Tonn.

2. Rübenasche.

Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich	12000 „

3. Künstl. Potasche aus schwefelsaurem Kalium.

Deutschland, Frankreich, England	15000 „

4. Schafschweissasche.

Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich	1000 „
Summa	48000 Tonn.

Diese Verhältnisse, verglichen mit denjenigen vor 20 Jahren, zu welcher Zeit ausschliesslich Holzasche zur Verwendung kam und die russische Potasche den Markt beherrschte, zeigen, dass die Potasche-Industrie gegenwärtig in einer vollständigen Umwälzung begriffen ist. Das aus Holzasche dargestellte Quantum Potasche beträgt kaum noch die Hälfte der ganzen Production; es nimmt von Jahr zu Jahr ab, und die Zeit, wo Holzasche ganz vom Markte verschwinden wird, dürfte nicht mehr fern sein. Die letztere ist zunächst von der Rübenpotasche, welche als stetes Nebenproduct der Rübenzuckerfabrication zu sehr billigen Preisen in den Handel gebracht werden kann und bei dem Raffiniren anderweitige werthvolle, die Fabricationskosten reichlich deckende Nebenproducte (Chlorkalium, Soda etc.) liefert, verdrängt worden; eine noch grössere Bedeutung aber hat jetzt die Fabrication der Potasche aus Kaliumsulphat erlangt, welche den sichersten Stützpunkt in dem vorläufig unerschöpflichen Vorrathe des Stassfurter Steinsalzlagers an Kaliumverbindungen findet. Für die Rübenpotasche liegt der Schwerpunkt im nördlichen Frankreich, für die künstliche Potasche aus Kaliumsulphat naturgemäss in Deutschland, welches alle Aussicht hat, sich wie zur Hauptquelle für Chlorkalium, so zum Hauptproductionslande für Potasche emporzuschwingen. (Pol. Journ. 219. 254.)

Willis's Copirverfahren mit Platinsalzen, von Stebbing. Das Willis'sche Copirverfahren liefert unveränderliche Abdrücke von grosser Feinheit, seine Manipulationen gleichen denen des Silberdruckverfahrens; man macht fünf Abdrücke in derselben Zeit wie einen Silberdruck. Es basirt auf dem Factum, dass oxalsaures Eisenoxyd durch die Einwirkung des Lichtes in oxalsaures Eisenoxydul verwandelt wird, welches aus den Platinsalzen das Platin abscheidet. Willis hat sein Verfahren in des Vf's. Laboratorium ausgeführt, und letzterer hat sich von dessen Vorzüglichkeit selbst überzeugt. Man lässt ein mit Stärkekleister überzogenes Blatt Papier auf einer sehr schwachen Silberlösung schwimmen, legt es auf eine Glasplatte u. giesst darauf eine Mischung der Auflösungen von oxalsaurem Eisenoxyd und Chlorplatinkalium, die man mit einem Baumwollbausche vertheilt. Nach dem Trocknen wird das Papier im Copirrahmen unter dem Negative belichtet, bis ein ganz

schwaches Bild entstanden. Die Belichtungszeit wird nach dem Photometer regulirt. Um das Bild zu entwickeln, legt man es auf eine warme Auflösung von oxalsaurem Kali in gleicher Weise, wie man ein Blatt Eiweisspapier auf's Silberbad legt. Man nimmt das Blatt sogleich wieder fort, und findet darauf das Bild in angenehmem kräftigen Tone. Man wäscht es in schwacher Oxalsäurelösung, wodurch die Weissen reiner werden, wäscht es in Wasser gehörig aus und legt es in ein Rhodan-Goldbad, worin alles in den Schatten des Bildes enthaltene Silber durch Gold ersetzt wird. Das Silber hat den Zweck, das Tonen zu erleichtern, auch befördert es das Haften des Platins an den Papierfasern. Zum Schlusse wird das Bild durch Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gezogen und gut ausgewaschen. (Phot. Arch. 17. 10.)

Nachweis des Schwefelgehaltes im Petroleum, von VOHL. Man erhitzt etwas Petroleum in einem Reagirgläschen mit einem Stückchen Kalium oder Natrium längere Zeit zum Sieden. Ueberzieht sich die blanke Oberfläche des Alkalimetalles mit einer gelblichen Schicht, so kann man sicher auf einen Schwefelgehalt des Oeles schliessen. Nach dem Erkalten setzt man nun einige Tropfen destillirtes Wasser zu, wodurch das überschüssige Alkalimetall oxydirt wird u. der Schwefel als Schwefelkalium in wässerige Lösung übergeht. Alsdann rührt man die Flüssigkeit mit einem in Nitroprussidnatrium-Lösung getauchten Glasstab um. Bei dem geringsten Schwefelgehalte wird sich die Flüssigkeit sofort prächtig violetblau färben. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels muss eine abgewogene Menge des fraglichen Oeles in Dampfform über glühenden Aetzkalk getrieben werden. Man bestimmt in dem erkalteten Kalke die Schwefelsäure, resp. schweflige Säure als schwefelsauren Baryt. Selbstverständlich muss der zur Anwendung kommende Kalk vollständig schwefelfrei sein. (Ind.-Bl.; Pharm. Ztschr. für Russl. 14. 591.)

Technische Notizen.

Industrielle Verwendung der Sonnenwärme; von MOUCHOT. Der Gedanke, die Sonnenwärme zum Heizen zu benutzen, ist nicht neu. ERICSON versuchte Sonnenmaschinen zu bauen; es gelang ihm angeblich durch Concentration der auf eine Fläche von 10 Quadratfuss (0,93 Quadratmtr.) fallenden Sonnenstrahlen eine bewegende Kraft von einer Pferdestärke zu erhalten (Naturf. 1868. 426). Der von MOUCHOT construirte Apparat, auf welchen sich GÜNTHNER (S. 90) bezieht, reflectirt die Sonnenstrahlen mittels eines Spiegels aus 12 Sectoren von plattirtem Silber, die von einem Eisengerippe getragen werden. Der Durchmesser desselben beträgt 2,6 Mtr., die reflectirende Fläche 4 Quadratmtr. In der Mitte der Scheibe befindet sich der aussen geschwärzte Kessel von Kupferblech, der aus zwei concentrischen Hüllen in Form einer Glocke von 80 Cmtr. Höhe und 28 Cmtr. Durchmesser besteht. Derselbe ist mit einer Glasglocke von 85 Cmtr. Höhe, 40 Cmtr. Durchmesser und 5 Cmtr. Dicke bedeckt, welche die dunkeln Wärmestrahlen zurückhalten soll. Der Apparat dreht sich pro Stunde 15°, um dem Laufe der Sonnne zu folgen. Am 8. Mai wurden in Tours mittels dieses Apparates 20 Liter Wasser in 40 Minuten so stark erwärmt, dass der Dampfdruck 2 Atm. betrug, der bald auf 5 Atm. stieg. Am 22. Juli, bei aussergewöhnlicher Wärme, wurden in 1 Stunde 5 Liter Wasser verdampft. 1 Quadratmtr. des Apparates verwerthet demnach für die Minute 3—10 Cal. (C. r. 81. 571; Pol. J. 219. 177.)

Nessel's Centrifugalpuddelofen mit totaler Wasserabkühlung. Derselbe ist ein rotirender Tellerofen mit Mantel; durch die stehende Hohlaxe tritt von unten das Kühlwasser in den Zwischenraum zwischen Herdwand und Mantel, und das auf die aus feuerfestem Materiale und einem darauf eingeschmolzenen Gemenge von gepulverter Schlacke und Erz bestehende Sohle gebrachte Roheisen wird nach dem Flüssigwerden durch die Rotationsgeschwindigkeit an die Wand geschleudert und kippt dann in den Ofen zurück. Bei dieser Construction bleibt das Ofenfutter unschmelzbar, die Chargendauer wird auf die Hälfte reducirt und die Arbeit ist mechanisch, bis auf das Eintragen des flüssigen Eisens und das Luppenziehen. (Oesterr. Zeitschrift; B.- und Hüttenm.-Ztg. 35. 44.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 12. **Chemisches Central-Blatt.** 22. März 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, meist systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffsäuren und Halogenen, von Berthelot. — Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe, von dems. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Decharme, Neue Methode, *Schallschwingungen und Interferenzen auf Quecksilber* hervorzubringen. (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 176.)

E. Gripon, *Physikalische Eigenschaften der Collodiumblättchen.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 176.)

A. J. v. Oettingen, Ueber *Temperatur und Adiabate.* (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 83.)

G. Witz, *Gefrieren von Quecksilber durch eine Kältemischung aus Schnee u. Salzsäure.* Die von Pierre u. Puchot (s. u. Anorg. Chem.) angegebene Kältemischung hat Vf. mehrfach benutzt, um mit grosser Leichtigkeit u. ohne grosse Kosten sehr niedrige Temperaturen zu erzeugen. Nach seinen Beobachtungen ist es am vortheilhaftesten, gleiche Theile Schnee u. käufliche Salzsäure anzuwenden. 250 Grm. trockner lockerer Schnee auf einmal mit 250 Grm. Salzsäure von 22,2° B., welche auf —1° abgekühlt war, gemischt, gaben in weniger als einer Minute ein an der Luft nicht rauchendes Gemenge von —37,5°. Diese Temperatur erhielt sich lange Zeit, wenn man Sorge trug, das Gefäss mit einem schlechten Wärmeleiter zu umgeben. Wandte man $^1/_{10}$ mehr oder weniger Schnee an, so betrug der Temperaturunterschied in jedem Falle 2—3°. Indem Vf. die käufliche Salzsäure vor der Mischung auf —18° abkühlte, konnte er Quecksilber mit Leichtigkeit zum Gefrieren bringen. (C. r. **82**. 329.)

Becquerel, Ueber die *chemischen Wirkungen des Inductionsfunkens.* (C. r. **82**. 353.)

Becquerel, Ueber die *Metallreductionen in capillaren Räumen.* (C. r. **82**. 354.)

O. Chwolson, Ueber den *Mechanismus der magnetischen Induction.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 53.)

H. Becquerel, Untersuchung über die *magnetische Polarisationsdrehung.* (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 171.)

G. Salet, Ueber das *Spectrum des Stickstoffes* und das der Alkalimetalle in Geissler'schen Röhren. (C. r. **82**. 223.)

A. Dobroslawin, Ueber eine Vorrichtung, welche gestattet, die beim Erhitzen der Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt gebrauchten *zugeschmolzenen Röhren* zu ersetzen. Die an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre wird durch einen Kautschukpfropfen mit Schraube (Flemming's Patent) geschlossen. Die metallischen u. hölzernen Theile des Korkes werden durch eine Kautschukkappe bedeckt. Solche Röhren sind sehr zu empfehlen bei Analysen etc. (Ber. Chem. Ges. **9**. 76.)

3. Anorganische Chemie.

Is. Pierre und **Ed. Puchot,** Neues *krystallinisches Hydrat der Chlorwasserstoffsäure.* Wenn man conc. käufliche Chlorwasserstoffsäure einer sehr niedrigen Temperatur aussetzt, so sieht man, selbst wenn man die Temperatur längere Zeit auf —25° und —35° C. erhält, keinen krystallischen Körper sich abscheiden. Leitet man aber einen Strom trocknen Chlor-

wasserstoffgases hindurch, so zeigt die Flüssigkeit ein ganz anderes Verhalten. War dieselbe auf —21 oder 22° abgekühlt, so steigt einige Minuten nach der Uebersättigung die Temperatur bis auf —18°, selbst wenn die Kältemischung immer auf —25° erhalten wird. In diesem Momente scheidet sich eine reichliche Krystallisation ab und die Temperatur bleibt constant auf —18° stehen. Die Vff. haben stets vor der Krystallausscheidung eine Temperaturerniedrigung um 3—4°, d. h. ein Phänomen der Ueberschmelzung oder Uebersättigung beobachtet. Bei einem synthetischen Versuche, der mit destillirtem Wasser ausgeführt wurde, ergab sich, dass das Gewicht der Krystalle $1^1/_2$ Mal so gross war als des angewandten Wassers, während die von dem Wasser absorbirte Säure ungefähr ebensoviel betrug als jenes; hieraus ergiebt sich eine Zusammensetzung der Krystalle und ihrer Mutterlaugen, welche der Formel ClH,4HO entspricht. Die Krystalle sind wenig beständig und stossen an der Luft dicke weisse Dämpfe aus, indem sie sich zersetzen. In Wasser lösen sie sich sehr rasch. Wenn man sie in einem offenen Gefässe sich selbst überlässt und ein Thermometer hineinbringt, so beobachtet man, dass sie langsam schmelzen, wenn die Temperatur der umgebenden Luft etwa 0° beträgt, während das Thermometer auf —18° stehen bleibt. Bei einem Versuche waren mehr als $^5/_4$ Stunden nöthig, um 115 Grm. Krystalle vollständig zur Schmelzung zu bringen. Die Krystalle blieben immer am Boden des Gefässes. Während des Schmelzens entwickeln sich reichliche Gasblasen, ein Zeichen, dass sie reicher an Chlorwasserstoffsäure sind als die Mutterlauge. Die Leichtigkeit, mit welcher die Krystalle an der Luft schmelzen, macht ihre directe Analyse schwierig. Die Vff. setzten zu einem bekannten Gewichte abgetropfter Krystalle ein gleichfalls bekanntes Gewicht destillirten Wassers, gross genug, um jede weitere Gasentwickelung zu verhüten. Dieses Wasser wurde bei der Berechnung der Analyse in Rechnung gebracht. Bei Anwendung käuflicher eisenhaltiger Salzsäure ergab die Analyse auf 1 Aeq. HCl 4,38 Aeq. Wasser. Als man die Producte analysirte, welche aus reiner Salzsäure oder auch aus destillirtem Wasser erhalten waren, ergaben sich 4,17 und 4,15 Aeq. HO. Demnach zeigen alle Analysen einen Ueberschuss über 4 Aeq. HO auf 1 Aeq. HCl; allein man muss erwägen 1. dass es schwierig ist, die so leicht veränderlichen Krystalle vollständig abtropfen zu lassen, und 2. dass schon während des Abtropfens die Krystalle unter Chlorwasserstoff sich zu zersetzen beginnen.

Salzsäure und Schnee als Kältemischung. Die Vff. haben beobachtet, dass eine Mischung von Salzsäure und Schnee eine der kräftigsten und zugleich billigsten Kältemischungen bildet. Man erhielt mit einer Säure von 23° B. bei 3° C. folgende Resultate:

500 Thle.	Schnee	und 200 Thle.	Säure	—29°
500	„	„ 230	„	—29
500	„	„ 250	„	—31
500	„	„ 300	„	—27
500	„	„ 250	„	—32

Bei den 4 ersten Versuchen mischte man die Säure langsam unter beständigem Umrühren mit dem ganzen Schnee; beim fünften Versuche nahm man zuerst die Hälfte des Schnees u. die andere Hälfte wurde erst hinzugefügt, nachdem man die Säure mit der ersten Hälfte gemischt hatte. Bei den folgenden fünf Versuchen hatte man die Säure vorher auf —15 bis —16° abgekühlt.

500 Thle.	Schnee	und 250 Thle.	Säure	—35°
500	„	„ 300	„	—34
500	„	„ 260	„	—34
500	„	„ 200	„	—35
500	„	„ 175	„	—34

Bei den drei letzten Versuchen wurde die Säure bei einer Temperatur von —18° mit Chlorwasserstoff gesättigt und absorbirte 268 Grm. des Gases per Kilogrm. käuflicher Salzsäure.

Hieraus ergeben sich folgende praktische Regeln: 1. Wenn man 2 Thle. Schnee mit 1 Thl. käuflicher Salzsäure mischt, erhält man eine Temperaturerniedrigung von —32°. 2. Die Abkühlung beträgt —35°, wenn man die Säure vorher auf —15 bis —16° abkühlt. 3. Säure, welche bei —16 bis —18° übersättigt ist, scheint im Vergleiche mit gewöhnlicher Salzsäure keinen Vortheil zu bieten. Wenn man durch eine solche Kältemischung die Temperatur längere Zeit constant erhalten will, so ist es schwierig, auf —34 oder —35° zu bleiben; wenn aber eine Temperatur von —25 bis —26° genügt, so kann man dieselbe leicht durch successives Zumischen von Schnee und abgekühlter Salzsäure constant erhalten. Bemerkt man, dass die Temperatur zu steigen beginnt, so zieht man mittels eines Hebers den unteren Theil der Flüssigkeit ab und mischt dann Schnee und Säure zu. Die abgezogene Flüssigkeit kann zur Abkühlung der weiter zu benutzenden Säure dienen. Die Vff. haben so mit noch nicht 3 Kgrm. gewöhnlicher Salzsäure 9—10 Stunden lang ein Bad von ungefähr 4 bis $4^1/_2$ Lit. auf —25° erhalten. (C. r. **82**. 45.)

G. Bruylants, *Vorlesungsversuch* über die *Umwandlung von Stickoxyd in Salpetersäure.* Um die directe Verbindung von Stickoxyd mit Sauerstoff, sowie die Reaction, welche die rothen Dämpfe N_2O_3 und NO_2 mit Wasser geben, zu zeigen, bedient sich Vf. einer Flasche von mehreren Litern Inhalt, die mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung leitet man ein gerades Glasrohr, welches bis nahe an den

Boden der Flasche geschoben werden kann. In der zweiten Durchbohrung befindet sich ein Rohr, welches mehr nach dem Rande des Bodens hin gerichtet und aussen rechtwinkelig umgebogen ist. Man füllt die Flasche vollständig mit Wasser, verschliesst die Oeffnung mit dem Korke, zieht das gerade Rohr so weit heraus, dass seine Mündung bis dicht unter den Kork reicht, stellt dann die Flasche verkehrt über einem Gefässe auf, welches die darin enthaltene Wassermenge aufnehmen kann und leitet durch das umgebogene Rohr reines Stickoxydgas hinein, bis das Wasser vollständig verdrängt ist. Dann schiebt man das gerade Rohr bis gegen den Boden hinauf, lässt es mit dem unteren Ende in (durch Lackmus gebläutes) Wasser tauchen und leitet in kurzen Zwischenräumen durch das gebogene Rohr Sauerstoff ein. Die Bildung der rothen Dämpfe und die sogleich folgende rasche Absorption durch das Wasser gehen mit grosser Anschaulichkeit von Statten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 7.)

Terreil, Reclamation in Bezug auf einen Artikel über die *Bildung des Kermes* von Wepper, C.-Bl. 1875. 377. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 98.)

R. Blindow, *Verbrennung des Diamanten* als Vorlesungsversuch. Man bewirkt die Entzündung des Diamantsplitters durch Magnesium. Der Diamant wird auf ein kleines Stück Magnesiumband und dieses auf einen Thonscherben gelegt und mit ihm in eine Verbrennungsröhre geschoben, welche mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht. Nach Austreibung der Luft aus der Röhre wird letztere von aussen durch die Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt. Das auftretende Gas leitet man in Kalkwasser. Um die Magnesia zurückzuhalten, bringt man in's Ende des Verbrennungsrohres etwas Glaswolle. (Ber. Chem. Ges. **9**. 19.)

W. Wolters, Bemerkung zur Abhandlung von F. Kopper: „Die Einwirkung der *Mineralsäuren auf Chlorkalk*", C.-Bl. 1874. 402; 1875. 481. (Ann. Chem. **179**. 246.)

4. Organische Chemie.

A. Buttlerow, Ueber *Pseudobutylen* und *Isobutylen*. Das Pseudobutylen (aus dem secundären Butylalkohol) ist in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich als das Isobutylen. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Schwefelsäure und Wasser löst das Pseudobutylen sehr langsam. Wendet man 2 Thle. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser an, so sind immer noch einige Tage erforderlich und nicht einige Stunden, wie bei dem Isobutylen. Dieses verschiedene Verhalten der beiden isomeren Verbindungen bietet einiges Interesse. (Ber. Chem. Ges. **9**. 78.)

E. Demole, Ueber die *Substitutionsderivate des Aethylenoxydes*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 45.)

Ira Remsen, Ueber das *Verhalten des Körpers* $C_{12}H_{16}O_6$ (aus Bernsteinsäureäther durch Kalium erhalten) *gegen Phosphorchlorid*. Vor Kurzem (1875. 787) hat Vf. über dieses Verhalten einige Mittheilungen gemacht, welche er jetzt vervollständigt. Bei Anwendung von 2 Mol. Phosphorchlorid gegen 1 Mol. des Körpers bleibt ein Theil des letzteren unverändert. Daneben entsteht eine lösliche Verbindung, welche anfänglich übersehen wurde. Wendet man 4 Mol. Phosphorchlorid an, so entsteht zunächst ein klares Oel, welches sich allmälig zersetzt und in eine feste Verbindung übergeht. Diese erwies sich als eine neue Säure, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist und aus der conc. Lösung in schwach gelb gefärbten Blättchen krystallisirt; in Alkohol ist sie leicht löslich. Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass bei Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 ein flüssiges Chlorid entsteht, welches durch Wasser zersetzt wird und eine neue Säure liefert. (Ber. Chem. Ges. **9**. 8.)

Leuberg und **Georgiewsky**, Einwirkung von *Speichel auf Stärkemehl*. Aus den Versuchen folgt, dass bei sonst gleichen Umständen Kartoffelstärke weniger Zeit erfordert, um in Zucker verwandelt zu werden, als Maismehl, Reisstärke, Weizenstärke. Maisstärke steht in der Mitte zwischen Kartoffel- und Weizenstärke. Obgleich Reisstärke schwerer in Zucker übergeht als Weizenstärke, so ist der Unterschied doch sehr gering. Die lösliche Stärke verhält sich wie die Kartoffelstärke. (Ber. Chem. Ges. **9**. 76.)

A. Kolli, Ueber die *Structur der Glykose*. Vf. nimmt für diese Verbindung folgende Zusammensetzung an:

$$[CH_2(HO)]_2 = CO(OH)—CO—CH(HO)—CH_2(HO).$$

Eine weitere Begründung dieser Formel soll folgen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 77.)

H. Fudakowski, Zur näheren Kenntniss der *Galaktose*. (Ber. Chem Ges. **9**. 42.)

E. Drechsel, Ueber die *Oxydation von Glykokoll, Leucin und Tyrosin*, sowie über das Vorkommen der *Carbaminsäure im Blute*. Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass alle stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte, welche man durch die Einwirkung von Säuren oder auch Verdauungsfermenten auf Eiweissstoffe in letzter Reihe erhält, nur je ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten. Es ist dies um so merkwürdiger, als nach den Versuchen von Schultzen und Nencki (Zeitschr. f. Biologie **8**. 124) derartige Verbindungen, wie Glykokoll, Leucin und Tyrosin, beim Durchgange durch den thierischen Organismus eine bedeutend vermehrte Harnstoffausscheidung bewirken, also Veranlassung zur Bildung einer Verbindung geben, welche zwei Atome Stickstoff im Molekül enthält. Ueber die Art und

Weise, wie unter diesen Umständen Harnstoff aus den genannten Körpern entsteht, kann man sich verschiedene Vorstellungen machen; so giebt Schultzen z. B. folgende Gleichung als möglich für diesen Process:

$$2C_2H_5NO_2 + 6O = CH_4N_2O + 3CO_2 + 3H_2O,$$

wonach also aus je zwei Molekülen Glykokoll 1 Molekül Harnstoff erhalten würde. Man kann sich indessen auch denken, dass nicht beide Stickstoffatome des Harnstoffes vom Glykokoll stammen, sondern nur eines, und dass das andere von 1 Molekül Ammoniak geliefert wird, welches gleichzeitig mit dem Glykokoll der Oxydation unterliegt. Aus Glykokoll und Leucin könnte so Harnstoff gebildet werden nach der Gleichung für Glykokoll:

$$C_2H_5NO_2 + NH_3 + 3O = CH_4N_2O + CO_2\ 2H_2O,$$

während das Tyrosin unter gleichen Umständen Veranlassung zur Entstehung von Harnsäure und deren Verwandten, Guanin, Xanthin und Sarkin geben würde, indem durch die Oxydation der aromatische Kern desselben gewissermaassen gesprengt und die hierbei freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten vom Stickstoff im Entstehungszustande gesättigt würden, nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}NO_3 + 3NH_3 + 16O = \underbrace{C_5N_4H_4O_3}_{\text{Harnsäure}} + 4CO_2 + 8H_2O.$$

Um die Richtigkeit dieser Vermuthungen experimentell zu prüfen, hat Vf. mannichfache Versuche angestellt, indem er Glykokoll, Leucin und Tyrosin in ammoniakalischer Lösung mittels übermangansauren Ammons oxydirte. Diese Versuche haben nun Folgendes ergeben. Glykokoll in wässerigem Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von übermangansaurem Ammon versetzt, oxydirt sich rasch zu Kohlensäure, Oxalsäure, Carbaminsäure, Oxaminsäure und Wasser (keinem Harnstoff). Von diesen Oxydationsproducten ist die Oxaminsäure bereits von Engel nachgewiesen (1874. 70), dagegen das Auftreten von Carbaminsäure noch nicht beobachtet worden. Diese Säure steht in allernächster Beziehung zum Harnstoffe; dieser ist das Amid derselben:

$NH_2.CO.OH$	$NH_2.CO.NH_2$
Carbaminsäure	Carbaminsäureamid oder Harnstoff.

Bisher war nur eine Entstehungsweise dieser Säure bekannt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ammoniak. Hier schien eine neue Bildungsweise vorzuliegen, insofern die Carbaminsäure unter den Oxydationsproducten des Glykokolls auftrat, und es handelte sich zunächst darum, festzustellen, ob die genannte Säure ein wirkliches directes und unmittelbares Oxydationsproduct sei oder ob sie ihre Entstehung nur einem secundären Processe, nämlich der gegenseitigen Einwirkung von Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande verdanke. Zur Entscheidung dieser Frage hat Vf. mehrere Versuche nicht nur mit Glykokoll, sondern auch mit Leucin, Tyrosin u. Albumin angestellt, welche zu dem gleichen Ergebnisse führten, nämlich, dass sich Carbaminsaure überall da bildet, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischer Lösung verbrannt werden, oder noch allgemeiner ausgedrückt, wo überhaupt Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen. Ein solcher Ort aber, wo diesen Bedingungen Genüge geleistet wird, ist der Organismus: hier werden fortwährend stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischen Flüssigkeiten verbrannt, hier ist Kohlensäure und auch Ammoniak im Entstehungszustande gegeben; ja, letzteres kommt eben deshalb nicht zur Erscheinung, weil es vermuthlich vollständig zur Bildung von Carbaminsäure verwendet wird. Waren diese Vermuthungen und Schlüsse richtig, so war Aussicht vorhanden, Carbaminsäure im Serum des Blutes nachzuweisen. Zu diesem Zwecke hat Vf. mehrere Versuche mit Hundeblutserum angestellt und dadurch mit voller Sicherheit nachgewiesen, dass in demselben Carbaminsäure resp. ein Salz derselben vorkommt.

Die Thatsache, dass sich Carbaminsäure überall bildet, wo Kohlensäure u. Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen, sowie dass diese Säure sich im Blute findet, ist wohl geeignet, ein neues Licht auf die Bildung des Harnstoffes im thierischen Organismus zu werfen. Aus carbaminsauren Salzen hat man schon mehrfach Harnstoff dargestellt, so Basarow (Ann. Chem. Pharm. **146**. 142) durch einfaches Erhitzen des carbaminsauren Ammons in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130—140°, ferner hat Vf. nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Wasser auf Natriumcyamid bei ca. 150° das zunächst gebildete carbaminsaure Natron zerfällt in Harnstoff und kohlensaures Natron:

$$2NH_2.CO.ONa = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + CO\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$$

es liegt also der Schluss nahe, es möchte das im Serum vorhandene carbaminsaure Salz im lebenden Organismus eine ähnliche Zersetzung erleiden, etwa durch ein Ferment. Unter dieser Annahme würde sich für die Entstehung des Harnstoffes im Thierkörper folgender Weg ergeben: Zersetzung der albuminoiden Körper in die längst gekannten Producte:

Leucin, Tyrosin, Glykokoll, Ammoniak etc. Diese liefern bei der Oxydation direct und indirect Carbaminsäure, welche mit dem vorhandenen Natron in Verbindung tritt. Das entstandene carbaminsaure Salz aber zerfällt dann unter dem Einflusse irgend eines Fermentes in Harnstoff und kohlensaures Salz. Vf. ist noch mit Versuchen beschäftigt, um diese Zersetzung thatsächlich nachzuweisen und behält sich spätere Mittheilungen hierüber vor. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 417.)

P. Miquel, Ueber eine neue Methode zur *Schwefelung der Harnstoffe*. Die Sulphocyanüre der Säureradicale fixiren direct 1 Mol. Ammoniak u. gehen dadurch in eine Classe von Körpern über, welche durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung nicht mehr an die ursprünglichen Verbindungen erinnern. Leitet man einen Strom trockenes Ammoniakgas durch eine Lösung von Acetysulphocyanür (S. 37) in wasserfreien Aether, so entsteht sogleich eine ölige Schicht, welche bis zur vollständigen Umwandlung des Acetylsulphocyanürs zunimmt. Noch weiter fortgesetzte Einwirkung des Ammoniaks verändert das Product, indem es dasselbe unter Entziehung von Schwefel in Acetamid umwandelt. Das Oel, mit wasserfreiem Aether gewaschen und dann im Vacuum getrocknet, hat eine Zusammensetzung, welche mit der des Acetylsulphoharnstoffes $CS<^{NH_2}_{NH.C_2H_3O}$ übereinstimmt. Derselbe bildet eine gelbe ölige Flüssigkeit von schwachem fadem Geruch, verändert sich an feuchter Luft, lässt sich aber in gut verschlossenen Gefässen aufbewahren. In Wasser löst er sich rasch unter Zersetzung. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Bei der Destillation zersetzt er sich in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und geht zuletzt in Acetamid über. Mit wässerigem Ammoniak kann man auf die angegebene Weise den Acetylsulphoharnstoff nicht erzeugen; das Acetylsulphocyanür spaltet sich in diesem Falle glatt in Ammoniumacetat und Sulphocyanür. — Benzoylsulphocyanür dagegen giebt auch mit wässerigem Ammoniak unmittelbar *Benzoylsulphoharnstoff*, $CS<^{NH_2}_{NH.C_7H_5O}$, welches in gleicher Weise durch Ammoniakgas erhalten werden kann. Dieser Harnstoff ist beständig, krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 171° u. zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung weisser stark saurer Dämpfe. Er besitzt einen unerträglich bitteren Geschmack; in siedendem Wasser löst er sich in geringer Menge und scheidet sich nach dem Erkalten wieder aus; das beste Lösungsmittel ist Alkohol; dagegen löst er sich in Schwefelkohlenstoff u. in Aether nur sehr wenig. — Aethylamin, Phenylamin und Benzylamin reagiren gleichfalls auf die Sulphocyanüre und geben geschwefelte Harnstoffe, welche zugleich saure und alkoholische Radicale enthalten. So konnte Vf. einen *benzylirten Benzoylsulphoharnstoff* $CS<^{NH_2}_{N,C_7H_7.C_7H_5O}$ darstellen, welcher in feinen seideglänzenden, biegsamen, bei 130° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindungen entstehen, lässt die Auffindung noch zahlreicher, bis jetzt unbekannter ähnlicher Körper erwarten. Vf. wird die Untersuchung fortsetzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 104.)

Th. Zincke, Ueber *α-* u. *β-Dibenzylbenzol*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 31.)

M. Goldstein, Einwirkung von *Benzylchlorid auf Dinitrodiphenol*. Hierbei entsteht ein Product, das die Bezoylgruppe zweifach enthält. Der neue Körper krystallisirt in Nadeln, die bei 201° schmelzen. In Wasser ist diese Verbindung völlig unlöslich, in kaltem Alkohol schwierig, in hochendem schwer, in kaltem Beozol leichter. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Dibenzoyldinitrodiphenols. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure erhält man Nitrobenzol. Alkoholische Kalilösung giebt Dinitrodiphenol und Benzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 77.)

H. Salkowsky, Ueber ein *Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 24.)

E. Jacquemin, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Rosanilin*. Persoz, De Luynes und Salvétat haben gezeigt, dass das Fuchsin, später Rosanilin genannt, sich wie eine schwache Säure verhält; es verbindet sich z. B. mit Ammoniak zu einer farblosen Verbindung, welche indess durch den Ueberschuss des Lösungsmittels selbst verändert wird und übrigens ohne Mitwirkung einer Säure, welche den Farbstoff wieder abscheidet, zum Färben ungeeignet ist. Als Vf. im Jahre 1861 nach der Publication seiner Untersuchungen über das Anilinroth das Studium dieser Frage wieder aufnahm, bemerkte er, dass die Veränderung des Fuchsins nicht unmittelbar eintritt, sondern nur allmälig erfolgt und dass sie sich erst nach Ablauf mehrerer Tage verändert. Seit dieser Zeit pflegt er alljährlich bei seinen *Vorlesungen* über organische Chemie zu zeigen, dass man die Gegenwart des Farbstoffes bis zu seinem gänzlichen Verschwinden immer noch nachweisen kann u. zwar ohne Intervention einer Säure. Es genügt, ein Stück Wollengewebe, welches vorher befeuchtet ist, in die farblose ammoniakalische Lösung zu tauchen und dann mässig zu erwärmen, um die überraschende Thatsache zu zeigen, dass ein Stoff sich lebhaft roth färbt mitten in einer farblosen Flüssigkeit. Nach Hoffmann ist das Anilinroth die Verbindung einer farblosen Base mit einer Säure. Da nun aber diese Säure im käuflichen Producte durch Ammoniak

gebunden ist, so kann man nicht annehmen, dass die Wolle das Salz zersetzt und die Reconstitution des rothen Farbstoffes bedingt. Es bleibt also nur übrig, die Verbindung des Rosanilins und des Ammoniaks als eine Molecularverbindung anzusehen, welche sich durch Wärme dissociirt. Die Wolle müsste dann die Eigenschaft haben, sich mit der farblosen Base zu vereinigen, welche das Ammoniak zurücklässt und gegenüber der erstgenannten die Rolle einer Säure spielt, um so selbst an der Bildung des rothen Farbstoffes zu participiren. Das Studium dieser Frage setzt Vf. noch gegenwärtig fort u. er gedenkt nächstens Ausführlicheres über die zersetzende Wirkung des Ammoniaks auf die verschiedenen Anilinfarbstoffe mitzutheilen und die Rolle des ersteren genauer festzustellen. Man wird sehen, dass es nicht einmal immer zulässig ist, eine Molecularverbindung anzunehmen und dass z. B. für das Anilinblau nur die Annahme einer einfachen Lösung zulässig ist, weil hineingetauchte Baumwolle sich blau färbt allein in Folge der Verdunstung des Lösungsmittels an der Luft. (C. r. **82**. 261.)

J. H. van't Hoff, Die *Identität von Styrol und Cinnamol*, ein neuer Körper aus Styrax. Vf. fand im Styrax ausser Styrol noch einen anderen Körper, dessen Verschiedenheit von jenem durch sein Verhalten in der Wärme und gegen Brom, wobei weder Polymerisirung noch Addition Statt finden, zweifellos festgestellt wurde. Die Zusammensetzung ist von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ nicht weit entfernt. Vf. nennt den Körper deshalb *Styrocamphen*. Er ist activ. Die Untersuchung wurde namentlich mit Rücksicht auf die vom Vf. vor Kurzem (in zwei Brochuren: „Voorstel tot netbreidig etc." und „La Chimie dans l'Espace") ausgesprochenen Ansichten über den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution ausgeführt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 5.)

Fr. Landolph, Ueber neue *Derivate des Anethols*. 1. *Einwirkung von alkoholischem Kali auf Anetholhydrür*. Vf. hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf krystallisirbares Anisöl eine eigenthümliche Verbindung $C_{10}H_{16}O$ erhalten, welche er *Anetholhydrür* genannt hat. Da dieser Körper die Zusammensetzung des Champhers hat, so wurde versucht, durch Einwirkung von alkoholischem Kali daraus ein Isomeres des Borneols zu erhalten. Man liess in einem geschlossenen Gefässe reines alkoholisches Kali von 10° B. 24 Stunden lang bei 185° auf Anetholhydrür einwirken und zog das Product mit Wasser aus. Der in Wasser unlösliche Theil mit Aether aufgenommen, ist ein dickflüssiger, vollkommen klarer Körper von sehr charakteristischem an Schimmel erinnernden Geruch, leichter als Wasser, siedet genau bei 198°, krystallisirt leicht bei 0° in feinen strahlenförmig gruppirten Nadeln, welche bei 18—19° schmelzen. In Kali ist er unlöslich. Seine Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $C_{10}H_{18}O$, welche die eines Campholalkohols ist.

2. *Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Anethol*. Diese Reaction geht unter Anwendung eines geringen Ueberschusses von Superchlorid leicht von Statten. Doch muss man 5—6 Stunden lang erhitzen, wenn sie vollständig werden soll. Die hierbei gleichzeitig eintretende Entwicklung von Chlorwasserstoff ist unbedeutend, während nachher, wenn man die erhaltene Flüssigkeit über freiem Feuer destillirt, das Gas sich in Strömen entwickelt. Man erhält so ein sehr leicht bewegliches Chlorderivat, dessen Gewicht ungefähr $^1/_3$ der angewandten Substanz beträgt. Bei jeder neuen Destillation entwickeln sich abermals geringe Mengen von Chlorwasserstoff, u. wenn man fortgesetzt rectificirt und wiederholt mit verdünnter Natronlauge wäscht, so lässt sich zuletzt jede Spur von freier Säure entfernen. Die Zusammensetzung des Rückstandes beträgt $C_{10}H_{11}ClO$, welche Formel die des *Monochloranethols* ist. Dasselbe siedet bei 228—230°, brennt mit russender Flamme, hat einen schwach reizenden, obgleich ziemlich angenehmen Geruch; Dichte 1,191 bei 20° (Dichte des Anethols bei derselben Temperatur 0,984). Es erstarrt in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse, welche bei —4 bis —3° schmilzt. Die Entstehungsgleichung ist:

$$C_{10}H_{12}O + PCl_5 = C_{10}H_{11}ClO + POCl_3 + HCl.$$

Es scheint indess hierbei noch ein Additionsproduct von der Formel $C_{10}H_{12}Cl_2O$ zu entstehen, welches unter der Einwirkung der Wärme sich in HCl und $C_{10}H_{11}ClO$ zersetzen würde. Die Existenz dieses Productes wird durch die reichhaltige Entwickelung von Chlorwasserstoff bei der Destillation des Rohproductes wahrscheinlich gemacht.

3. *Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monochloranethol*. Das Monochloranethol wird durch alkoholisches Kali in zwei Condensationsproducte verwandelt, welche denen analog sind, die man durch Einwirkung desselben Reagens auf Anethol erhält. Das Hauptproduct ist eine leicht bewegliche ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und Kali. Es hat einen sehr angenehm ätherischen Geruch, siedet bei 268—270°, erstarrt noch nicht in einer Kältemischung bei —35°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{20}O_2$. Das zweite, in Kali lösliche Product ist ein sehr schwer zu reinigendes Phenol und konnte nur in flüssigem Zustande erhalten werden. Das erste Product verwandelt sich nach mehrmaliger Behandlung mit alkoholischem Kali in dieses letztere. Dasselbe bildet ein festes Kalisalz, doch war die dem Vf. zur Verfügung stehende Menge zu gering, um eine Analyse anzustellen. Er wird die Untersuchung desselben fortsetzen.

4. *Acetäther des Diphenols*. Um die von ihm früher (1875. 644) für dieses secundäre Condensationsproduct gegebene Formel zu controliren, hat Vf. dasselbe durch Einwirkung

von wasserfreier Essigsäure dargestellt. Man konnte nur einen Monacetäther erhalten; der Diacetäther scheint nur schwierig zu entstehen. Jener bildet ein gelblich rothes Harz, welches zerrieben ein weisses Pulver giebt. Schmelzp. gegen 40°, Geruch sehr angenehm ätherisch. Formel $C_{16}H_{18}O_3$. (C. r. **82.** 226.)

M. Wassermann, Ueber die *relative Constitution des Eugenols*. (Ann. Chem. **179.** 387.)

Ferd Tiemann, Ueber eine *Bildungsweise der Vanillinsäure und des Vanillins aus Eugenol*, sowie über die *Synthese der Ferulasäure*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 52.)

Erlenmeyer, Ueber *Vanillinbildung aus Eugenol*. Vf. bemerkt, dass man durch geeignete Behandlung von Eugenolkalium mit übermangansaurem Kalium Vanillin erhalten kann. Es bildet sich in grösserer oder geringerer Menge auch ein krystallisirtes Polymeres des Eugenols, das einige Grade über 100 schmilzt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 273.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. C. Wittstein, Chemische Geschichte des *Lolium temulentum*, nebst Versuchen zur Isolirung seines giftigen Principes. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **14.** 609.)

C. Brimmer, Ueber die *chemischen Bestandtheile der Angelica-Wurzel*. Vf. führt als die wichtigsten Resultate dieser umfangreichen Arbeit folgende an: 1. Das Angelicin ist identisch mit dem Hydrocarotin. 2. Der in der Angelicawurzel vorkommende Zucker ist als reiner Rohrzucker zu betrachten. 3. Die durch schmelzendes Aetzkali bewirkten Zersetzungsproducte des Angelicaharzes sind: Resorcin, Protokatechusäure, flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Essigsäure. (N. Rep. Pharm. **24.** 641.)

F. Sestini und **G. del Torre**, *Entziehen die Schimmelpilze*, welche auf den organischen Stoffen sich bilden und wachsen, *aus der atmosphärischen Luft Stickstoff?* Milch wurde durch Essigsäure coagulirt, ein Theil der dadurch gewonnenen Molken mit etwas Oxalsäure versetzt, dann im Wasserbade eingedampft, bei 110° getrocknet und endlich unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt. Ein anderer Theil der Molken wurde mit feinem, gut getrocknetem Thon, ein dritter mit gut getrocknetem Marmorpulver versetzt und ein vierter Theil endlich ohne allen Zusatz gelassen. Jede dieser drei letzten Proben bedeckte man mit einer Glocke, welche durch ihren offenen Tubulus mit der äusseren Luft in Verbindung stand. Dies geschah am 21. Juni. Am 25. Juni fügte man der mit Thon vermengten Probe eine ebenso grosse Menge Oxalsäure zu, als bei der ersten verwendet worden war. Während des Mischens konnte man beobachten, dass sich auf der Oberfläche bereits Schimmelpilze entwickelt hatten. Am 2). August waren dieselben schon gut ausgebildet. Die reinen Molken waren von einem weissen Schimmel bedeckt, welcher aus einer Vereinigung länglicher, 2—3 Körner enthaltenden Zellen bestand. Auf den mit Thon und Marmor vermischten Molken hatte sich ein dem Geschlechte Penicillium angehöriger, Anfangs weisser, dann grün und braun werdender Schimmel entwickelt. Durch Lackmuspapier konnte man eine saure Reaction nur in den reinen Molken nachweisen; die mit Thon einprägnirten reagirten schwach, die mit Marmor etwas stärker alkalisch. Man fügte nun auch denjenigen Proben Oxalsäure zu, welche noch nicht damit versetzt worden waren, trocknete alle bei 110° und bestimmte in allen 4 Proben den Stickstoff. Die getrockneten Rückstände wogen:

Rückst. von 100 C.-C. nicht verschimm. Molken		5,917 Grm.
„ „ „ verschimmelter „		2,274 „
100 Grm. Thon mit dem Rückst. von 80 C.-C. verschimm. Molken		102,180 „
200 „ Marmor „ „ „ „ „ „		203,466 „

Auch der Stickstoff des Thones und des Marmors wurde bestimmt, wobei sich letzterer absolut stickstofffrei erwies. Es berechnen sich aus den Versuchen folgende Zahlen für den Stickstoff, der in 100 C.-C. enthalten ist:

	1. Vers.	2. Vers.	Mittel	Stickstoffzunahme
Frische Molken	0,04510	0,04409	0,04459	—
Verschimm. Molken	0,04689	0,04783	0,04736	0,00277
Thon und verschimm. Molken	0,04710	0,04775	0,04742	0,00283
Marmor u. „ „	0,04668	0,04598	0,04633	0,00174

Diese Resultate genügen, um zu zeigen, dass die Verschimmelung der zur Düngung benutzten Substanzen den Stickstoffgehalt der letzteren nicht vermindert, sondern vermehrt; allein sie genügen noch nicht, um sicher festzustellen, ob die Mycodermen den freien Stickstoff der Luft entziehen. Wenn man gleichwohl bedenkt, dass die reinen Molken, welche eine saure Reaction geben, und die mit Thon gemischten, welche einen Monat früher, als der Versuch vollendet, angesäuert wurden, mehr Stickstoff einsaugten, als die mit Marmor vermischten, welche letztere eine alkalische Reaction zeigten; und wenn man in's Auge fasst, dass auch das Gemisch von Thon und Molken (in einem besonderen Versuche) alka-

lische Reaction darbot, so ist man genöthigt zu glauben, dass der kleine Zuwachs an Stickstoff, welcher nach der Verschimmelung beobachtet wurde, eher von dem aus der Luft entnommenen Ammoniak, als von der directen Assimilation des atmosphärischen Stickstoffes entsteht. (Landwirthsch. Vers.-St. **19**. 8; C.-Bl. 1876. 38.)

E. Baumann, Ueber *Sulphosäuren im Harn.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 54.)

8. Technische Chemie.

P. W. Hofmann, *Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies.* Bekanntlich verbrennt der Schwefel des Schwefelkieses bei der Fabrication der Schwefelsäure zu schwefliger Säure. Bringt man zu dieser einen Körper, der eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoffe hat als der Schwefel, so lässt sich aus der schwefligen Säure der Schwefel abscheiden. Ein solcher Körper ist unter gewissen Umständen die Kohle; leitet man über glühende Kohle schweflige Säure, so destillirt Schwefel über. Allein diese Reaction ist im Grossen eine sehr unvollkommene, und alle Versuche, einen praktischen Nutzen daraus zu ziehen, sind wohl erfolglos geblieben. Vf. hatte es sich nun zur Aufgabe gestellt, sämmtliche Körper, die eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben, unter den verschiedensten Umständen auf die schweflige Säure einwirken zu lassen, und kam dabei auf eine Reihe von Körpern, welche diese Eigenschaft im grossen Maasse besitzen, welche überall leicht zu haben sind und durch ein billiges Reductionsmittel mit Leichtigkeit wiedergewonnen werden können. Diese Körper sind die Schwefelmetalle der Alkalien und der alkalischen Erden. Von diesen wurden der speciellen Untersuchung unterworfen: Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium und Schwefelbarium. Vom praktischen Standpunkte aus verdient jedenfalls das Schwefelcalcium wegen seines geringen Atomgewichtes und wegen der Leichtigkeit, mit welcher man sich dasselbe, besonders in Form von Sodaschlamm, überall verschaffen kann, den Vorzug. Obgleich die Begierde obengenannter Schwefelmetalle, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen, bekannt war, so hat man sie doch nicht zur Reduction der schwefligen Säure im Grossen in Vorschlag gebracht, und wahrscheinlich deshalb nicht, weil man von vornherein glauben mochte, die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoffe sei eine grössere als die der genannten Schwefelverbindungen, da doch die Oxydationsproducte der Schwefelmetalle mit Leichtigkeit durch Kohle reducirt werden. Leitet man über zur dunkeln Rothgluth erhitztes Schwefelcalcium schweflige Säure, so wird, falls genügend Schwefelcalcium vorhanden ist, die letztere anfänglich vollständig absorbirt, dann destillirt Schwefel über u. das Schwefelcalcium verwandelt sich in schwefelsauren Kalk. Leitet man nun über den glühenden Gyps Leuchtgas oder glüht man ihn, nachdem genügend Kohle zugesetzt wurde, so erhält man aus dem Gyps wieder Schwefelcalcium, das von Neuem zur Reduction der schwefligen Säure und, falls dieselbe aus dem Schwefelkies gewonnen wird, zur Gewinnung des Schwefels aus dem Schwefelkies benutzt werden kann. Wie sich Schwefelcalcium verhält, so verhalten sich auch Schwefelnatrium, Schwefelkalium und Schwefelbarium. (D. Ind.-Z. 1876. 65.)

Ant. Guyard, (Hugo Tamm), *Analyse der Rückstände bei der Sodafabrication.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 102.)

G. Lunge, Ueber Pohl's Verfahren zur *Fabrication von Kochsalz aus Soolen.* (Pol. J. **219**. 245.)

L. Borbély, Ueber das *Puddeln* nach System Pernot. (B.- u. Hüttenm. Z. **35**. 22.)

Meidinger, Grundsätze der *Galvanoplastik.* Erwiederung gegen Kick (S. 152). Vf. hebt hervor, dass das Missverständniss, dessen ihn Kick zeihe, auf dessen Seite liege. Das von ihm (Vf.) entwickelte Gesetz der Bildung des galvanischen Niederschlages beziehe sich auf das Verhalten der *neutralen* Kupferlösung resp Metalllösung im Allgemeinen. Das Gesetz lässt sich einfach so ausdrücken: Das Verhältniss von Stromdichte zur Concentration der Lösung ist für eine bestimmte Beschaffenheit des galvanischen Niederschlages eine constante Grösse, nur dass die Grenzen nicht ganz scharf sind. Zwar sei hier das wichtige Wörtchen „neutral" nicht besonders hervorgehoben, allein aus der Abhandlung gehe mit vollständiger Sicherheit hervor, dass nur neutrale Lösungen gemeint sein können; denn es sei später im Besonderen der ausserordentliche Einfluss fremder Salze, sowie der freien (Schwefel-) Säure ausführlich beschrieben. Die Säure übt gerade die Wirkung aus; dass der Niederschlag bei den schwächsten Strömen wie bei den stärksten (im letzteren Falle bis zu einer gewissen Grenze derselben, wie bei der neutralen Lösung) gleich gut geräth und dass somit, wie Vf. ausdrücklich hervorgehoben, die Galvanoplastik durch diesen Umstand sich im Allgemeinen so leicht ausüben lässt. Vf. bemühte sich noch besonders, diese merkwürdige Wirkung der Schwefelsäure zu erklären. — Auf den sonstigen Inhalt der Erwiderung sei hiermit verwiesen. (Pol. J. **219**. 142.)

Kick, Fortsetzung der Discussion der *Grundsätze über Galvanoplastik.* (Pol. Journ. **219**. 313.)

Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffsäuren und Halogenen,

von

BERTHELOT.

Da die Einwirkung des Aethylens u. Propylens auf Wasserstoffsäuren sehr langsam verläuft, so hat Vf. seine Versuche nur auf das Amylen ausgedehnt. Er verfuhr dabei folgendermaassen.

Ein bekanntes Gewicht Amylen (1,5—3 Grm.) wurde mit einem ebenfalls bekannten Gewichte einer wässerigen gesättigten Lösung der betreffenden Wasserstoffsäure gemischt; beide Körper wurden in besondere Flaschen gebracht und es betrug das Gewicht der Säure ungefähr 15—20 Mal so viel als das des Kohlenwasserstoffes. Die Flaschen wurden in eine weite Röhre aus dünnem Glase gebracht und diese ins Calorimeter getaucht, welches 500 Grm. Wasser enthielt. Hierin liess man das Ganze, bis sich die Temperatur völlig ausgeglichen hatte. Darnach wurden die Flaschen zerbrochen und ihr Inhalt durch Schütteln rasch gemischt. Die Reaction trat sogleich ein und es wurde dabei wenig Wärme entwickelt; das Maximum war nach 5 bis 6 Minuten erreicht und dauerte nur 2—3 Minuten. Die Correction der Abkühlung ist zu vernachlässigen wegen der geringen Temperaturerhöhung. Man kann nun leicht die hierbei entwickelte Wärme Q_1 berechnen. Dieselbe stellt die Summe folgender drei Effecte dar: 1. Trennung einer gewissen Menge Wasserstoffsäure von Wasser innerhalb einer gesättigten Lösung; 2. Verbindung dieser Hydrosäure mit dem Kohlenwasserstoffe und 3. Reaction des abgeschiedenen Wassers auf den Ueberschuss der gelösten Hydrosäure. Den ersten und zweiten Effect kann man aus den vom Vf. gegebenen Tafeln über die Auflösung der Hydrosäuren berechnen. Uebrigens lässt sich diese Rechnung auch durch einen directen Versuch controliren. Denn nachdem der vorhergehende Versuch beendigt ist, braucht man nur die weite Röhre zu zerbrechen, um ihren Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters zu mischen und die dabei entwickelte Wärmemenge Q_2 zu messen. Andererseits löst man in der gleichen Menge Wasser ein nahezu ebenso grosses Gewicht Hydrosäure wie das beim ersten Versuche angewandte, und misst die hierbei entwickelte Wärme. Durch eine einfache Rechnung findet man dann die Wärme Q, welche die zur Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff benutzte Menge Hydrosäure entwickelt haben würde, wenn diese concentrirte Lösung zuvor auf reines Wasser gewirkt hätte. Die Differenz zwischen dieser Menge und der Summe der beiden vorhergehenden $Q-(Q_1+Q_2)$ entspricht der Wärmemenge, welche sich entwickeln würde, wenn man die mit dem Kohlenwasserstoffe verbundene Menge Hydrosäure trennen u. dann in einem grossen Ueberschusse von Wasser auflösen würde. Die Quantität der Hydrosäure, welche mit dem Kohlenwasserstoffe verbunden ist, muss nachträglich auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden, eine Methode, welche allerdings etwas zu wünschen übrig lässt, da die verbundene Menge nur ein kleiner Theil der angewendeten Säure ist. Man kann ferner das Product der ersten Reaction sammeln und durch eine Reihe fractionirter Destillationen die relativen Mengen von Aether und Kohlenwasserstoff (Amylen oder Amylenwasserstoff) bestimmen, welche nicht in Verbindung getreten sind. Unter den vom Vf. angewandten Versuchsbedingungen repräsentirte der nicht verbundene Wasserstoff ungefähr den fünften Theil der in Anwendung gebrachten Gesammtmenge, und zwar stellte sich bei allen drei Hydrosäuren das gleiche Resultat heraus; es ist einigermaassen überraschend, da man a priori hätte annehmen können, dass die Chlorwasserstoffsäure sich langsamer verbinden würde als die beiden anderen. Folgende Zahlen entsprechen der Differenz der Wärmemengen, welche entwickelt werden, wenn die gasförmige Hydrosäure sich der Reihe nach mit dem

Kohlenwasserstoffe zu einem Aether und mit dem Wasser zu einer gesättigten Lösung verbindet.

$C_{10}H_{10}$ flüssig + HJ (Dichte 1,98)	+1,7
$C_{10}H_{10}$ „ +HBr („ 1,79)	+0,8
$C_{10}H_{10}$ „ +HCl („ 1,20)	+0,95.

Ein Fehler um $^1/_5$ in Bezug auf die Menge des entstandenen Aethers würde diese Zahlen ungefähr um $^1/_3$ ändern, also um $\pm$0,3 bis $\pm$0,5, welcher Fehler seinem absoluten Werthe nach nicht zunehmen würde, wenn man die Reaction auf den gasförmigen Zustand bezieht. Man sieht, dass die Reaction des Kohlenwasserstoffes auf verdünnte Hydrosäuren, wenn sie möglich wäre, unter Absorption von Wärme erfolgen würde.

$C_{10}H_{10}$ flüssig + HJ Gas	+17,6
$C_{10}H_{10}$ „ + HBr „	+15,2
$C_{10}H_{10}$ „ +HCl „	+14,8.

Weiter hat Vf. die Verdampfungswärme des Amylens gemessen: $C_{10}H_{10}$ (70 Grm.), bei 12,5° in einem Luftstrome verdampft, absorbirte —5,25 und —5,25 bei zwei verschiedenen Versuchen. Hieraus folgt schliesslich

$C_{10}H_{10}$ Gas + HJ Gas = $C_{10}H_{10}$HJ flüssig	+22,9
$C_{10}H_{10}$ „ + HBr „ = $C_{10}H_{10}$HBr „	+20,5
$C_{10}H_{10}$ „ + HCl „ = $C_{10}H_{10}$HCl „	+20,0,

Werthe, welche einander sehr nahe stehen; wenn die Aether gasförmig wären, würden diese Zahlen auf +12 bis +14 Cal. erniedrigt werden.

Diese Werthe sind weit geringer als die, welche man für die Entstehung des festen Chlorammoniums (+42,5), des Bromammoniums (+45,6) u. des Jodammoniums (+44,2) erhalten hat; dagegen stehen sie denjenigen Werthen nahe, welche der Bildung des festen Cyanammoniums (+20,5) und des Schwefelammoniums (+23,0) entsprechen. Hieraus ergiebt sich eine neue Analogie zwischen den Aethern und den Salzen der Hydrosäuren.

Vf. hat endlich auch die Reaction des Broms auf Aethylen studirt, welche ohne Entstehung secundärer Producte verläuft. In einen Ballon von 500—600 C.-C. Inhalt wurde ein zugeschmolzenes Röhrchen, welches ein bekanntes Gewicht (2,864Gr.) Brom enthielt, gebracht und dann die darin enthaltene Luft durch reines Aethylengas verdrängt. Die Brommenge ist nicht ausreichend, um das Aethylen zu sättigen. Hierauf brachte man den Ballon in ein Calorimeter und zerbrach das Röhrchen. Es entstand sogleich Aethylenbromür unter Absorption des Gases. Man lüftete den Kolben von Zeit zu Zeit, um die Entstehung eines Vacuums zu verhüten. Zugleich beobachtete man das Thermometer. Nach 10 Minuten war das Brom völlig verschwunden und der Inhalt des Kolbens farblos. Man fand

	C_4H_4 Gas + Br_2 flüssig = $C_4H_4Br_2$ flüssig		+29,3
Hieraus folgt	C_4H_4 „ + Br_2 Gas = $C_4H_4Br_2$ flüssig		+36,5.

Die Hälfte dieser Zahl +18,2 weicht nicht sehr von der Wärme ab, welche sich bei der Entstehung des bromwasserstoffsauren Amylens entwickelt: +20,5.

Die Bildung von gasförmigem $C_4H_4Br_2$ würde dann ungefähr +28 entwickeln, eine Zahl, welche wenig grösser ist als $H_2 + Br_2 = 2HBr$ +24,8.
(C. r. 82. 122.)

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe,

von

BERTHELOT.

Die Reaction der Schwefelsäure auf organische Verbindungen charakterisirt sich durch 5 Hauptphänomene, nämlich: Verbindung der Säure mit der organischen Substanz; Deshydratation oder Hydratation (nachfolgend); polymere Condensation; endlich vollständige Zerstörung unter Entwickelung von schwefliger Säure. Ohne auf die letzte Wirkung einzugehen, welche sich im Allgemeinen aus den vier ersten zusammensetzt, beabsichtigt Vf. durch die vorliegende Untersuchung die Wärme zu bestimmen, welche den vier ersten Reactionen entspricht.

Durch directe Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure können entweder beständige Verbindungen entstehen, welche durch Wasser und alkalische Lösungen nicht zersetzt werden (namentlich bei Anwendung wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure) oder ätherartige Verbindungen, welche durch Wasser und Alkalien in Schwefelsäurehydrat oder Sulphate u. in Hydrate der primitiven Kohlenwasserstoffe (Alkohole) umgewandelt werden.

Vf. wandte eine Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Schwefelsäurehydrat an, welche durch Condensation des aus Nordhäuser Schwefelsäure abdestillirten Schwefelsäureanhydrids in reinem Schwefelsäurehydrat dargestellt war. Die Flüssigkeit entsprach folgender Zusammensetzung:

$SO_4H + 0{,}235\,SO_3$. 1 Grm. ders. gemischt mit 80 Thln. Wasser bei 17° entw. +220,3 Cal.

Das Schwefelsäurehydrat enthielt 98 p. c. reines Hydrat, SO_4H. 1 Grm. desselben mit 70 Thln. Wasser von 17° gemischt entwickelt +166,8 Cal. Letztere Zahl wurde sowohl mit frisch destillirter und 24 Stunden lang gekochter Schwefelsäure als auch mit derselben Säure, nachdem sie einen Monat lang aufbewahrt war, erhalten, woraus hervorgeht, dass das Schwefelsäurehydrat seine Constitution mit der Zeit nicht ändert. Die Feststellung dieser Thatsache war nöthig für diejenigen Versuche, welche längere Zeitdauer in Anspruch nehmen.

Vf. hat nun rauchende Schwefelsäure auf Benzol, Toluol und Aethylen einwirken lassen.

I. *Benzol.* — Reines Benzol und Schwefelsäuremonhydrat üben keine wahrnehmbare Wirkung aufeinander aus, wenigstens nicht während der kurzen Dauer eines calorimetrischen Versuches. Dagegen löst sich das Benzol in rauchender Schwefelsäure schon in der Kälte leicht auf, wobei drei Producte entstehen:

1. Gewöhnliche *Benzolsulphosäure*, $C_{12}H_6S_2O_6$, welche, wenn die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt und die rauchende Säure nicht in zu grossem Ueberschusse ist, das Hauptproduct bildet. Sie wird in mehr oder weniger grosser Verdünnung erhalten, je nach dem Verhältnisse der angewandten Schwefelsäure, wodurch auch die Wärmeentwickelung sich ändert.

2. *Benzoldisulphosäure*, $C_{12}H_6.2S_2O_6$, entsteht hauptsächlich, wenn die rauchende Säure in grossem Ueberschusse angewendet wird; doch treten kleine Mengen derselben unter allen Umständen auf, wovon man sich überzeugen kann, da das Barytsalz dieser Säure fast unlöslich in Wasser aber löslich in verdünnter Salpetersäure ist. Wenn die rauchende Säure indess nur in kleinem Ueberschusse angewendet wird, so ist die Menge der Disulphosäure so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

3. *Sulphobenzid*, $C_{12}H_4(C_{12}H_6S_2O_4)$, entsteht gleichfalls unter allen Bedingungen,

aber in veränderlichen Mengen, was man erkennt, wenn man die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt. War das Schwefelsäureanhydrid in merklichem Ueberschusse und zugleich auch eine beträchtliche Menge Schwefelsäuremonhydrat vorhanden, so tritt das Sulphobenzid nur in sehr geringer u. daher zu vernachlässigender Menge auf; dies erklärt sich dadurch, dass das Sulphobenzid in letzterer Säure unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Umwandlung in Benzolsulphosäure löslich ist. Man erhält das Sulphobenzid besonders dann in reichlicher Menge, wenn man einen Ueberschuss von Benzol in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure schüttelt. Bei den Versuchen des Vf's. entsprach die höchste Menge $^1/_3$ des durch die Schwefelsäure umgewandelten Benzols. Die neutrale Verbindung findet sich zum Theil gelöst in der Schwefelsäure, woraus man sie durch Wasser fällen kann, zum Theil in dem Benzol, von dem es sich durch freiwilliges Verdunsten abscheiden lässt. Welches auch immer die relativen Mengen der zur Reaction angewandten Substanzen sind, so übersteigt diejenige Menge Schwefelsäure, welche in der Kälte während der Dauer eines kurzen Versuches in Verbindung tritt, nie das in der rauchenden Schwefelsäure enthaltene Anhydrid. Man kann sie leicht durch zwei acidimetrische Versuche bestimmen, von denen der eine mit einem bekannten Gewichte Säure vor dem Versuche und der andere mit einem ebenfalls bekannten Gewichte Säure nach Einwirkung derselben auf das Benzol ausgeführt wird. Wendet man einen Ueberschuss von Benzol an, so löst sich alles Anhydrid sogleich bei der Reaction auf.

Nachdem diese Thatsachen festgestellt waren, ging Vf. zu den calorimetrischen Versuchen über. Dabei wurde folgender Gang eingehalten. In eine dünnwandige, etwas weite Glasröhre brachte man ein bekanntes Gewicht rauchender Schwefelsäure, z. B. 6,763 Grm., verschloss die Röhre und setzte sie in das Calorimeter, welches 500 Grm. Wasser enthielt. Sobald sich das Wärmegleichgewicht hergestellt hatte, goss man in die Röhre ein bekanntes Gewicht, z. B. 0,883 Grm. reines Benzol, schloss die Röhre rasch und schüttelte lebhaft. Die Reaction geht sogleich von Statten; man misst die dabei entwickelte Wärme; nach 5—6 Minuten ist Alles gelöst. Nach Verlauf von 10 Minuten zerbricht man die Röhre, um den Inhalt derselben mit dem Wasser des Calorimeters zu mischen und misst die Wärme von Neuem. Man giesst hierauf die Flüssigkeit in einen Ballon, wo sie sich allmälig klärt und einen Niederschlag von Sulphobenzid absetzt, dessen Gewicht zu vernachlässigen ist. Man bestimmt die Dichte der Flüssigkeit und macht eine acidimetrische Probe. Dieser Titer giebt einen Verlust an Acidität, welcher äquivalent ist 0,530 Grm. Anhydrid SO_3. Nun hätte das angewandte Benzol nach der Theorie 1,041 oder $0{,}520 \times 2$ Anhydrid verbrauchen müssen, unter Verlust der Hälfte der Acidität nach der Formel $C_{12}H_6 + S_2O_6$: eine Zahl, welche hinreichend genau mit der obigen übereinstimmt. Endlich enthielt die zum Versuche angewandte Säure 1,100 oder 0.550×2 Anhydrid, also einen geringen Ueberschuss.

Die Uebereinstimmung dieser drei Zahlen gestattet die calorimetrischen Resultate zu berechnen. Diese Rechnung gründete sich auf das Princip, dass, wenn ein und dasselbe Anfangssystem nach zwei verschiedenen Weisen umgewandelt wird, die Differenz zwischen den in beiden Fällen entwickelten Wärmemengen derjenigen Wärme entspricht, welche sich entwickeln würde, wenn man von dem einen Endzustande zu dem anderen überging.

Das zur Reaction benutzte Gewicht der rauchenden Schwefelsäure würde in 500 Grm. Wasser gelöst die Wärmemenge Q entwickeln; lässt man sie vorher auf Benzol einwirken, so ergiebt sie Q_1, und die Producte mit 500 Grm. Wasser gemischt geben Q_2.

Diese letztere Lösung differirt von der ersteren, weil ein Theil der verdünnten Schwefelsäure durch verdünnte Benzolschwefelsäure ersetzt ist; daraus folgt, dass die Umwandlung der letzteren in Benzol und verdünnte Schwefelsäure entwickeln

würde: $x = Q - (Q_1 + Q_2)$. Berechnet man die letztere Menge auf das Aequivalent des Benzols = 78 Grm, so findet man die bei der Reaction

$C_{12}H_6$ flüssig + $2SO_4H$ verdünnt = $C_{12}H_6S_2O_6$ verdünnt + H_2O_2

entwickelte Wärme im Mittel —2,6 Cal.

Ein anderer Versuch, bei dem 12,2855 Grm. rauchende Schwefelsäure und 2,65 Grm. Benzol angewendet wurden (was einen Ueberschuss an Benzol giebt), gab eine Wärmemenge, welche, auf das Gewicht der verschwundenen Säure bezogen, für $2SO_4H$: —2,65 Cal. betrug. Bei diesem Versuche standen die Mengen des nebeneinander entstandenen Sulphobenzids und der Benzolschwefelsäure in dem Verhältnisse 3 : 7, woraus hervorzugehen scheint, dass die Bildung des festen Sulphobenzids nahezu dieselbe Wärmemenge giebt, wie die der gelösten Benzolsulphosäure. Als bemerkenswerthes Resultat hebt Vf. hervor, dass die Benzolschwefelsäure unter Anwendung verdünnter Schwefelsäure nicht entstehen kann, da nach der obigen Rechnung bei dieser Reaction Wärme absorbirt werden müsste; sie verlangt daher die Mitwirkung einer fremden Energie, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Wasser geliefert wird.

Ferner kennt man nach Regnault die Verdampfungswärme des Benzols 7,2, und hiernach hat man:

$C_{12}H_6$ Gas + $2SO_4H$ verdünnt = $C_{12}H_6S_2O_6$ verdünnt + H_2O_2 entw. + 4,6

und nach des Vf's. Versuchen:

$C_{12}H_6$ flüss. + S_2O_6 fest + Wasser = $C_{12}H_6S_2O_6$ verdünnt	+34,7
$C_{12}H_6$ flüss. + S_2O_6 fest + Wasser = $C_{12}H_6S_2O_6$ „	+41,9

eine Zahl, welche der folgenden nahe kommt:

H_2 + S_2O_6 + Wasser = S_2O_4 gelöst + H_2O_2 entw. . . . +42,7

Man könnte hieraus schliessen, dass die Benzolschwefelsäure mit der schwefligen Säure vergleichbar ist, wenn nicht die entgegengesetzte Ansicht, nach welcher das Benzol dem Schwefelsäureanhydrid gegenüber eine analoge Rolle spielt wie das Wasser, welches jene in gewöhnliche Schwefelsäure umwandelt, in nahezu demselben Grade gestützt würde.

H_2O_2 Gas + S_2O_6 fest = $2SO_4H$ verdünnt entwickelt . . +47,0

Der Verlust an Energie bei diesen drei Erscheinungen differirt nicht sehr.

Man schliesst ferner hieraus:

$C_{12}H_6$ flüssig + S_2O_4 Gas + O_2 + Wasser = $C_{12}H_6S_2O_6$ verdünnt entw. + 0,7,

ein Werth, welcher ebenfalls zu zeigen scheint, dass die Benzolsulphosäure kein wahrer Abkömmling der schwefligen Säure ist.

Die Ausdrücke Schwefelsäure- und Schwefligsäurederivate können nicht den Sinn haben, welcher ihnen durch die sogen. rationellen Formeln beigemessen wird; denn die Composanten einer Verbindung dürfen nur dann als in derselben existirend angenommen werden, wenn das Gesammtsystem nicht nur sein Gewicht, sondern auch seine relative Anordnung und namentlich seine Energie bewahrt.

Was die Benzolsulphosäure selbst betrifft, so ist sie in reinem Zustande zu wenig bekannt, um als Object für thermische Untersuchungen benutzt zu werden. Vf. hat die Schwierigkeit dadurch zu umgehen geglaubt, dass er eine Auflösung der Säure in Schwefelsäure anwandte; aber die Bildung dieser Lösung unter Vermittelung von Benzol entwickelt Wärmemengen, welche sehr mit den relativen Mengen variiren. Man fand:

$C_{12}H_6$ gelöst in rauchender Säure (mit einem geringen Ueberschusse an Anhydrid) entw. + 22,9 und +22,6

was für $C_{12}H_6$ Gas + 30,0 beträgt.

1. Portion $C_{12}H_6$ + 4 Mal so viel Säure wie vorher	.	+26,6	Mittel +21,2.
2. „ $C_{12}H_6$ der vorigen Lösung hinzugefügt	.	+25,2	
3. „ $C_{12}H_6$	.	+24,2	
4. „ $C_{12}H_6$	.	+18,7	

Das Gewicht des bei diesen Versuchen gebildeten Sulphobenzids betrug 5 p. c. von dem Gewichte des angewandten Benzols. Als man einen beträchtlichen Ueberschuss von Benzol nahm (wodurch man ungefähr $^1/_3$ in Sulphobenzid umwandelte), so berechnete sich die Wärmemenge aus dem Gesammtgewichte der neutralisirten SO_3 auf +18,3.

Benzolsulphate. Vf. löste ein bekanntes Gewicht von reinem benzolsulphos. Barium in seinem 40 fachen Gewichte Wasser, schlug den Baryt durch eine überschüssige Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Aeq. = 2 Lit.) nieder und neutralisirte die Flüssigkeit durch 1 Aeq. verdünnten Natrons.

$C_{12}H_6S_2O_6$ gelöst in $550H_2O_2$ + BaO (1 Aeq.=6 Lit.) entw. bei 13° +13,7 Cal.
$C_{12}H_6S_2O_6$ „ „ $550H_2O_2$ + NaO („ „) „ „ +13,6 „

Andererseits erhält man durch Auflösung der Natron- und Barytsalze in Wasser:

$C_{12}H_5NaS_2O_6$ wasserfrei +	der 50 fachen	Menge	Wasser bei 14°	—0,82
$C_{12}H_5NaS_2O_6$,4HO	„	„	„ „	—3,42
$C_{12}H_5BaS_2O_6$ wasserfrei	„	„	„ „	+1,315
$C_{12}H_5BaS_2O_6$,3HO	„	„	„ 13°	—1,32

Hieraus leitet sich ab:

$C_{12}H_6$ flüss. + S_2O_6 fest + $NaHO_2$ = $C_{12}H_5NaS_2O_6$ + H_2O_2 fest +60,3
$C_{12}H_6$ „ + S_2O_6 „ + $BaHO_2$ = $C_{12}H_5BaS_2O_6$ + H_2O_2 fest +53,5
$C_{12}H_6$ „ + $2SO_4H$ flüs. + $NaHO_2$ fest = $C_{12}H_5NaS_2O_6$ fest + $2H_2O_2$ flüs. +38,5
$C_{12}H_6$ „ + $2SO_4H$ „ + $BaHO_2$ „ = $C_{12}H_5BaS_2O_6$ „ + $2H_2O_2$ „ +31,8.

Die letzteren Werthe betragen nahezu die Hälfte derjenigen Wärmemengen, welche entwickelt werden, wenn man dieselbe Säure vollständig durch 2 Aequivalente derselben Basen sättigt, nämlich 66,7 un 64,4 für $2SO_4H$ flüssig.

II. *Toluol.* — Vf. hat auch einige analoge Versuche mit Toluol u. rauchender Schwefelsäure ausgeführt:

$C_{14}H_8$ flüssig + $2SO_4H$ verdünnt = $C_{14}H_8S_2O_6$ verdünnt + H_2O_2 entw. —1, 4
$C_{14}H_8$ „ + S_2O_6 fest + Wasser = $C_{14}H_8S_2O_6$ verd. + H_2O_2 entw. +35,9,

Zahlen, welche den für das Benzol erhaltenen nahe stehen.

Die Auflösung des Toluols in rauchender Schwefelsäure gab für eine erste Fraction des Kohlenwasserstoffes +28,3, für eine zweite +25,6, also etwas mehr als beim Benzol.

III. *Aethylen.* — Man leitete einen langsamen Strom reinen trocknen Aethylengases durch eine Röhre, welche rauchende Schwefelsäure enthielt und sich im Calorimeter befand: Die Gewichtszunahme der Röhre gab die Menge des verbundenen Aethylens. Die Verbindung erfolgt zuerst unter Entwickelung einer Wärmemenge, welche für C_4H_4 (= 28 Grm.) + 31,6 Cal.; allein es bilden sich hierbei zugleich eine oder mehrere gepaarte Säuren, welche im Ueberschusse des Reagens gelöst bleiben. Um Alles in einen bestimmten Endzustand überzuführen, zerbrach man die Röhre im Calorimeter und maass die dabei entwickelte Wärme. Nach Ausführung aller Rechnungen ergab sich:

C_4H_4 Gas + $2SO_4H$ verd. = C_4H_4,H_2O_2,S_2O_6 (Isäthionsäure) verd. entw. +16,01
C_4H_4 + S_2O_6 fest + Wasser = C_4H_4,H_2O_2,S_2O_6 verdünnt entw. +53,3,

Zahlen, welche um +11,4 höher sind, als die für das gasförmige Benzol erhaltenen (+4,6 und +41,9); allein sie schliessen doch die Fixation von H_2O_2 ein, dagegen sind sie kleiner als die, welche der Bildung des gelösten schwefelsauren Ammoniaks durch Vereinigung von NH_3 (Gas) + S_2O_6 + Wasser entsprechen, indem diese Reaction +59,6 giebt. Vf. wird zeigen, wie diese Zahlen dienen können, um die Wärme zu finden, welche der Umwandlung des Aethylens in Alkohol und gewöhnlichen Aether entspricht.

IV. *Amylen.* — Endlich hat Vf. noch die Wärme bestimmt, welche entwickelt wird, wenn sich Amylen unter dem Einflusse von Schwefelsäuremonhydrat polymerisirt. Indem er 14 Thle. Säure auf 1 Thl. des Kohlenwasserstoffes bei 13° in einem von Wasser umgebenen Gefässe einwirken liess, ging die Polymerisation gut von Statten, ohne dass dabei wahrnehmbare Mengen von Nebenproducten auftreten, und man erhielt fast nur Diamylen:

$2C_{10}H_{10}$ flüssig	$= C_{20}H_{20}$ flüssig entwickelt	+11,8 Cal.
$2C_{10}H_{10}$ Gas	$= C_{20}H_{20}$ „ „	+22,3 Cal.

(C. r. 82. 185.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Zündholzmischungen, von H. Schwarz. Vf. hatte zwei Zündholzsorten zur Untersuchung und Nachbildung erhalten. Die Analyse der einen ergab Bleisuperoxyd, salpeters. Blei, Mennige, Phosphor, Schwefel und Dextringummi als Bindemittel. Die Menge des Schwefels verhielt sich zu der des Phosphors wie 1 : 3,6, was nahe dem Verhältnisse P_2S gleichkommt. Daraus ersieht man, dass hier wahrscheinlich die Vertheilung des Phosphors dadurch erreicht wird, dass man ihn mit Schwefel zusammenschmilzt. Das Verhältniss des Phosphors zum Blei stellt sich so, dass auf 3,6 Gewthle. Phosphor 40 Thle. Mennige kommen. Diese Mennige würde zu ihrer vollkommenen Zersetzung 3 Aeq. Salpetersäure brauchen. Der Zusatz von Dextringummi musste durch Probiren gefunden werden. Sehr gute, vollkommen dem Originale entsprechende Hölzer lieferten folgende Verhältnisse: 1 Thl. gepulverter Schwefel wurde mit 4 Thln. gelben Phosphor unter warmen Wasser zusammengeschmolzen, das meiste Wasser abgegossen und das flüssige Phosphorsulphür mit 4 Thln. Dextringummi innig zusammengerieben, was freilich einige Zeit in Anspruch nimmt, besonders wenn die Dextringummilösung nicht ziemlich concentrirt ist. Dann wurden 45 Thle. Mennige mit $1^1/_2$ Aeq. Salpetersäure zersetzt, die Mischung zur Trockne gebracht, pulverisirt und portionsweise der Phosphormischung zugemischt. Die Hölzchen wurden mit einer alkoholischen Lösung von Fichtenharz getränkt, nachdem sie vorher schwach angekohlt waren, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Sie zündeten vortrefflich. In der fertigen Masse betrug der Phosphorgehalt nur 6 p. c., weniger als in den meisten Zündmassen.

Die andere Sorte ergab bei der Analyse chlors. Kali, Phosphor (gelb), kohlens. und schwefels. Kalk, Glaspulver und Gummi. Der Gehalt an chlors. Kali erschien sehr gross, der Zusatz von kohlensaurem Kalk sollte die Wirkung mässigen. Die Köpfe der Hölzer waren blau; der Gyps also jedenfalls aus der als Färbemittel zugesetzten Indigschwefelsäure gebildet. Die Analyse ergab folgende Mischung: 1 Thl. Phosphor, 5 Kreide, 2,8 wasserfreien Gyps, 6 Glaspulver, 11,2 chlors. Kali und 6 Thle. Bindemittel und Farbstoff. Man erhält den Gyps, wenn man statt 5 Thle. kohlensauren Kalk 7 Thle. verwendet und mit der schwefelsauren Indigolösung abreibt. Da man gewöhnlich zur Bereitung derselben 10 Thle. Schwefelsäure auf 1 Thl. Indigo benutzt, so entsprechen die zwei Theile Schwefelsäure $^1/_5$ Thl. Indigo. Ein grösserer Ueberschuss desselben erscheint nöthig, da er durch die reducirende Wirkung des Phosphors in der nassen Masse gebleicht wird. Als Bindemittel dient Gummi, von dem man aber nur 4 Thle. anwendet, der Rest ist als Feuchtigkeit, Farbstoff u. dergl. zu betrachten. Der unter der Gummilösung geschmolzene Phosphor wurde damit verrieben, dann die Kreide, das Glaspulver und die Indigschwefelsäure zugesetzt, das Entweichen der Kohlensäure abgewartet und endlich das fein gepulverte chlorsaure Kali allmälig zugemischt. Diese Masse zündet auf geschwefelten dünnen Hölzern mit Knall; sie hält und zündet besser auf paraffinirten starken Hölzchen. Immerhin verlangt sie eine rauhe Fläche und kräftigen Strich, zündet aber dafür sehr sicher und wird nicht feucht. (Pol. Journ. **219**. 243.)

Technische Notizen.

Ueber den Einfluss stickstoffreicher Düngung auf den Alkaloidgehalt einiger Pflanzen, von Jul Jobst. Schon vor längerer Zeit wurde von J. Broughton, dem Chemiker der englischen Cinchona-Plantagen am Himalaya, über den Einfluss berichtet, welchen eine stickstoffreiche Düngung sowohl auf die absolute als relative Menge der in der Chinapflanze sich bildenden Alkaloide ausübt. Broughton fand, dass die Gesammt-Alkaloidmenge ein und derselben Cinchona-species in gedüngtem Boden um 20 bis 50 p. c höher war als in ungedüngtem Lande, aber auch die gedüngten Chinapflanzen zeigten je nach der Form, in welcher der Stickstoff zugeführt wurde, grosse Unterschiede in der Zusammensetzung. — Bei Cinchona succirubra wurde durch Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak die Gesammtmenge der Alkaloide um 2,36 p. c., diejenige des hauptsächlich werthvollen Chinins aber um nur 0,67 p. c. erhöht. Bei derselben Species vermehrte eine Düngung mit Guano die Gesammtalkaloide um nur 0,53 p. c., das Chinin um 0,13 p.c. — Bei Cinchona officinalis erhöhte eine Düngung mit schwefels. Ammoniak die Gesammtmenge der Alkaloide um 1,12 p. c., des Chinins um 0,57 p c., während Guano den Total-Alkaloidgehalt um 2,53 p. c., denjenigen des Chinins um 2,01 p. c. steigerte. Dagegen bewirkte die Anwendung von Hofdünger die Erhöhung der Gesammt-Alkaloidmenge um 2,81 p. c., dabei aber diejenige des Chinins um 4,75 p. c., während die Quantitäten von Cinchonidin und Cinchonin entsprechend zurückgingen. Welche bedeutende Werthverbesserung die Cinchona officinalis durch die Einwirkung des Hofdüngers erfahren, mögen die folgenden Zahlen darthun.

Die Rinde der mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngten Cinchona officinalis ergab bei der Analyse folgende Werthe:

3,1 p. c. Chinin à M. 270.	= M.	837
2,6 „ Cinchonidin u. Cinchonin zum Durchschnittswerthe von M. 85	= M.	221
Summa	M.	1058 p. 100 K. Rinde.

Mit Hofdünger behandelte Cinchona officinalis enthielt:

7,1 p. c. Chinin à M. 270.	= M.	1917
0,3 „ Cinchonidin und Chinonin á M. 85	= M.	25
Summa	M.	1942 p. 100 K. Rinde,

so dass letztere Chinarinde fast den doppelten Handelswerth der ersteren repräsentirt.

Th. Dietrich in Altmorschen hat inzwischen das Studium über das Verhältniss zwischen Düngung und Alkaloidbildung auf die Mohnpflanze ausgedehnt. Sein Versuchsfeld, ein armer ausgesogener, fast stickstofffreier Sandboden lieferte im ungedüngten Zustande ein Opium von nur ein halb Procent Morphin. Kali und Phosphorsäure waren nicht im Stande, den Morphingehalt des betr. Mohnes wesentlich zu erhöhen. Chilisalpeter steigerte den Morphingehalt auf $1^1/_2$—2 p. c., während die Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak ein Opium producirte, das einen bedeutend höheren Procentsatz von Morphin, nämlich $6^1/_2$ p. c. auswies.

So hatte bei der China-Pflanze Hofdünger, bei dem Mohn schwefelsaures Ammoniak den höchsten Gehalt geliefert; es lag nun nahe, die Wirkung beider Düngerarten vergleichend zu untersuchen. Bei der Unmöglichkeit, in unseren Breiten diese Frage an den Cinchonen zu studiren, musste man sich auf die Mohnpflanze beschränken. Das Versuchsfeld, ein kräftiger Boden, auf welchem stets ein Opium von 12 bis 15 p. c. Morphin producirt worden war, wurde zu dem Ende hälftig mit Hofdünger belegt, der andere Theil aber mit einer Lösung von rohem schwefelsauren Ammoniak imprägnirt. Auf dem ersten Stücke gedieh der Mohn ungleich besser und üppiger, als auf dem letzteren, auch zeigte das Opium von demjenigen Felde, welches mit Hofdünger versehen worden war, einen Morphingehalt von 15,1 p. c., während das mit schwefelsaurem Ammoniak behandelte Terrain ein Opium von nur 13,07 p c. Morphin lieferte. Nach solch' bedeutendem Unterschiede im Morphingehalte spricht sich Vf., wie Broughton bei der Chinapflanze, bei dem Mohn für die Anwendung von Hofdünger zur Erzielung des höchsten Alkaloidgehaltes dahin aus, die abweichenden Resultate Dietrich's dürften dadurch zu erklären sein, dass seine Versuche in einem überaus armen Boden ausgeführt worden sind, und deshalb auch im günstigsten Falle nur ein Opium gewonnen wurde, dessen Morphinmenge weit unter dem mittleren Gehalte des deutschen Opiums liegt. (N. Rep. Pharm. **24**. 709.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 13. **Chemisches** 29. März 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Zur Bieruntersuchung, von F. A. Haarstick. — Einwirkung des Schwefelsäuremonhydrates auf die Alkohole, von Berthelot. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Sohncke, Die *unbegrenzten regelmässigen Punktsysteme* als Grundlage einer *Theorie der Krystallstructur.* (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. 7. 337.)

W. Voigt, Bestimmung der *Elasticitätsconstanten des Steinsalzes.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 1. 177.)

R. Clausius, Ueber den *Satz vom mittleren Ergal* und seine Anwendung auf die Molecularbewegungen der Gase. (Pogg. Ann. Suppl. 7. 215.)

J. Weinberg, Anwendung des *mechanischen Wärmeäquivalentes* auf *Molecularkräfte, Moleculargrösse* und *Moleculardistans.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 812.)

A. Kurz, Ueber das Verhältniss der beiden *specifischen Wärmen*, insbesondere der festen Körper. (Pogg. Ann. Suppl. 7. 334.)

G. Lippmann, Ueber eine *Eigenschaft einer elektrischen Wasserfläche.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 350.)

E. Obach, Ueber das *Verhalten der Amalgame und der geschmolzenen Legirungen gegen den galvanischen Strom* und über die Natur der bei der Amalgamation der Metalle auftretenden elektrischen Ströme. (Pogg. Ann. Suppl. 7. 280.)

F. Exner, Ueber die *galvanische Ausdehnung der Metalldrähte.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 431.)

C. Fromme, Untersuchungen über den *Magnetismus von Stahlstäben.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 390.)

W. Holtz, Ueber das *Maximum der Rotationsgeschwindigkeit der Influenzmaschinen.* (Pogg. Ann. Suppl. 7. 332.)

3. Anorganische Chemie.

H. St. Claire-Deville u. **H. Debray,** Ueber die *Zersetzung des Wassers durch Platin.* Wenn man in eine Glasröhre etwas Cyankalium bringt, daneben ein Schiffchen mit Wasser aufstellt, den Apparat luftleer macht und die Stelle, wo das Cyankalium liegt, auf 500 bis 600° erhitzt, so steigt der Druck bald mehr als $^1/_2$ Atmosphäre und erhält sich mehrere Stunden lang constant. Mischt man aber dem Cyankalium Platinschwarz bei, so entwickeln sich grosse Mengen von Wasserstoff unter Entstehung eines Doppelcyanürs von Platin und Kalium. Der Wasserstoff ist nicht rein, sondern mit etwas Ammoniak gemischt. Er enthält ausserdem $4^1/_2$—12 p. c. Kohlenoxyd. Wenn man aber über Rothgluth erhitzt, so sublimirt kohlens. Ammoniak*. Folgende Formel stellt die Hauptreaction dar:

$$2KCy + 2HO + Pt = PtCy,CyK + KO,HO + H$$

*Die Entstehung des Ammoniaks u. des Kohlenoxydes erklären sich durch folgende Gleichungen:

$$C_2NK + 4HO = C_2O_2KO + NH_3$$
$$C_2NK + 4HO = CO_2KO + NH_3 + H + CO.$$

Man kann daher der gewöhnlichen Anschauungsweise entsprechend sagen, dass das Platin unter dem Einflusse des Cyankaliums das Wasser zersetzt. Aber dieser Ausdruck genügt nicht, um die Erscheinung vollständig zu charakterisiren. Man muss auch die hierbei auftretenden Wärmetönungen in's Auge fassen.

1. 1 Aeq. KCy absorbirt bei der Zersetzung nach Berthelot 86,7 Cal.
   1 Aeq. Wasserdampf braucht zur Zers. nach Favre u. Silbermann 28,8
   Gesammtmenge der bei der Reaction absorbirten Wärme 115,5
2. Die bei der Verbindung von Kalium mit 1 Aeq. Sauerstoff u. 1 Aeq. dampfförmigem Wasser entwickelte Wärme ist auf Grund der Versuche von Favre und Silbermann, Berthelot und Thomsen 75,5 Cal.

Soll hiernach die entwickelte Wärmemenge grösser werden als die absorbirte, so genügt es, dass das Platin bei seiner Verbindung mit Cyan und Cyankalium mehr als 40 Cal. giebt (40 = 115,5—75,5). Unter denselben Umständen giebt nach Berthelot das Eisen bei seiner Verbindung mit Cyan und Cyankalium 67 Cal. Nun aber deplacirt das Platin das Eisen aus dem Kaliumeisencyanür, und man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die Bildung des Kaliumplatincyanürs mindestens 67 Cal. giebt. Legt man diese Zahl, welche schwer durch den Versuch zu controliren ist, zu Grunde, so würde man als Summe der Wärme, die bei der Bildung von Kalihydrat und Kaliumplatincyanür entsteht, 75,5 + 67 = 142,5 Cal. erhalten. Die Differenz zwischen dieser Wärmemenge u. der für die Absorption beobachteten beträgt 27 Cal. Nach dieser Analyse sieht man, dass die Bildung des Kalihydrates hierbei eine wichtige Rolle spielt. Sie bildet den Theil der Reaction, welcher wahrscheinlich die grösste Quantität der Wärme liefert und welcher für den Verlauf derselben bestimmend ist. Eine conc. Lösung von Cyankalium greift Platin bei Siedetemperatur an. Ein Platinblech oder Platinschwarz wird hierbei unter Entwickelung von Wasserstoff, dessen Volum genau im Verhältnisse zur Menge des gelösten Platins steht, in Kaliumplatincyanür verwandelt. Wenn man möglichst genau die Zahlen, welche die hierbei stattfindende Wärmeabsorption und -entwickelung ausdrücken, berechnet, so findet man, dass die Differenz zu Gunsten der Wärmeentwickelung 25 (statt der oben gefundenen 27) Cal. beträgt. Der Angriff des Platins durch Cyankalium und Wasserdampf ist ein sehr interessanter *Vorlesungsversuch.* — Quecksilbercyanid in Wasser gelöst wird selbst beim Sieden durch Platin nicht gefällt; wenn man aber ein wenig Cyankalium hinzubringt, so scheidet sich unmittelbar Quecksilber ab und verbindet sich mit dem Platin. (C. r. **82**. 241.)

Millot, *Phosphate des Eisen- und Aluminiumoxydes*: $2PO_5,Fe_2O_3,8HO$; $3PO_5,2Fe_2O_3,8HO$; $2PO_5,Al_2O_3,8HO$; $3PO_5,2Al_2O_3,16HO$; $2PO_5,3Al_2O_3,8HO$. (C. r. **82**. 89.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber das *Spectrum des Galliums*. Vf. hat die Wellenlängen der wichtigsten Galliumlinien bestimmt und die eine = 417,0, die andere 403,1 gefunden. Jene ist schmal und hell und besonders charakteristisch für das Gallium; die andere zwar auch deutlich, aber weniger auffallend. (C. r. **82**. 168.)

4. Organische Chemie.

M. und **Al. Saytzeff,** Die Synthese eines *ungesättigten tertiären Alkoholes* aus der Reihe $C_nH_{2n-1}.OH$. Reagirt man mit dem Gemische von Jodallyl und Dimethylketon auf Zink, so bekommt man *Allylmethylcarbinol*, $C_5H_8.(CH_3)_2{=}C.OH$, vom Siedep. 119° (unc.). Der Alkohol verbindet sich mit 2 At. Brom und giebt mit Essigsäureanhydrid Essigäther, der bei 136° (unc.) siedet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 33.)

B. Serokin und **Al. Saytzeff,** Synthese eines *ungesättigten tertiären Alkoholes*, $C_nH_{2n-3}.OH$. Bei der Einwirkung einer Mischung von Jodallyl und Essigäther auf Zink bildet sich *Methylallylcarbinol*, $CH_3.(C_3H_5)_2{=}C.OH$, das bei 157° (unc.) übergeht. Es verbindet sich mit 4 At. Brom und giebt mit Essigsäureanhydrid Essigäther. (Ber. Chem. Ges. **9**. 34.)

A. Weddige, Ueber die Einwirkung von *alkoholischem Ammoniak auf Oxalsäuremethyläther*. Eine von Salomon veröffentlichte Abhandlung „Ueber intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen" (S. 98) veranlasst den Vf., eine bei der Darstellung von Oxaminsäuremethyläther gemachte Beobachtung mitzutheilen, welche auf einer ähnlichen Reaction zu beruhen scheint. Zur Darstellung des genannten Aethers hatte er eine alkoholische Lösung von Oxalsäuremethyläther mit alkoholischem Ammoniak behandelt, und den dabei entstandenen krystallinischen Körper, welchen er für Oxaminsäuremethyläther hielt, zur Ueberführung in Cyankohlensäuremethyläther, der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid unterworfen. Bei der Destillation des gebildeten Cyankohlensäureäthers erhielt man jedoch statt der Methylverbindung ein Product, welches beinahe vollständig beim Siedepunkte des Cyankohlensäureäthyläthers überging und dessen Umwandlung in Sulphoxaminsäureäthyläther mittels Schwefelwasserstoff leicht seine Identität mit jenem Körper ergab. Die Entstehung der Aethylverbindung kann nur in der Weise erklärt werden, dass

bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Methyläther der Oxalsäure der Alkohol an der Reaction Theil nimmt, und die Aethylgruppe statt der Methylgruppe in den Oxaminsäureäther eintritt, so dass also hier eine ganz analoge Umsetzung vorliegt, wie sie Salomon bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf Oxalsäureäthyläther beobachtet hat.

$$\left.\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}\right\} + CH_3OH = \left\{\begin{matrix}COOCH_3\\|\\COOH\end{matrix}\right\} + C_2H_5OH.$$

$$\left.\begin{matrix}COOCH_3\\|\\COOCH_3\end{matrix}\right\} + C_2H_5OH.NH_3 = \left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\CONH_2\end{matrix}\right\} + [2(CH_3OH).$$

Bei Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak wird aus Oxalsäuremethyläther nur die Methylverbindung der Oxaminsäure erhalten, denn das gebildete Product lieferte mit Phosphorsäureanhydrid reinen, bei 101° siedenden Cyankohlensäuremethyläther, und Vf. bemerkt, dass er zur Darstellung des Oxaminsäuremethyläthers immer methylalkoholisches Ammoniak, und nicht, wie irrthümlich in seiner Abhandlung „Ueber Cyankohlensäure, ihre Aether und Derivate" (C.-Bl. 1874. 613) angeführt ist, alkoholisches Ammoniak verwandt hat. Der zur Darstellung von Cyankohlensäureisobutyläther benutzte Oxaminsäureisobutyläther wurde durch Einwirkung von ätherischem Ammoniak auf Oxalsäureisobutyläther dargestellt, und müssen daher weitere Untersuchungen zeigen, ob auch andere Alkoholradicale, als Methyl und Aethyl, eines solchen Austausches fähig sind.

Vf. hatte ursprünglich beabsichtigt, diese merkwürdige Umwandlung genauer zu studiren und daher die Veröffentlichung derselben unterlassen, er begnügt sich jetzt damit, auf dieselbe aufmerksam gemacht zu haben, da Salomon seine Untersuchungen auch auf andere Körperclassen auszudehnen gedenkt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 434.)

J. W. Brühl, Ueber *substituirte Amidosäuren*. In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über die Constitution der dreifach substituirten Amidosäuren (C.-Bl. 1875. 407), für welche er jetzt den allgemeinen Namen *Betaïne* vorschlägt, theilt Vf. die Resultate der Einwirkung von Triäthyl- und Trimethylamin auf α-Chlorpropionester mit. Durch erstere Reaction gelingt es nicht, das Triäthyl-α-Propionbetaïn zu erhalten. Man fand unter den Producten vielmehr nur salzs. Triäthylamin, Triäthylammoniumchlorid und Chloräthyl. Bei Anwendung von Trimethylamin dagegen wurde das Trimethyl-α-Propionbetaïn erhalten. Ferner wird mitgetheilt, dass durch Einwirkung von wasserfreiem Piperidin auf α-Chlorpropionester *Piperidyl-α-Propionester* entsteht. Die daraus dargestellte Piperidyl-α-Propionsäure, $CH_3—CH.N(C_5H_{10})—COOH$ (Piperidyl-α-Alanin), krystallisirt aus wässeriger, sowie alkoholischer Lösung in Säulen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 34.)

H. Bunge, Ueber die *Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Oxalsäuresalze*. Vf. fand, dass am negativen Pole Wasserstoff abgeschieden wird, am positiven Pole aber entweder Kohlensäure allein oder Kohlensäure und Sauerstoff. Das Mengenverhältniss der letzteren beiden kann sich stark verändern, je nach den Versuchsbedingungen. Durch Verstärkung des Stromes vermehrt sich der Gehalt an Sauerstoff, aber durch Vergrösserung der Oberfläche der Anode, Verstärkung der Salzlösung und Erhöhung der Temperatur vermindert sich die Menge des Sauerstoffes und es vermehrt sich die entsprechende Menge der Kohlensäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 78.)

M. Saytzeff, Ueber die *Synthese der Diallyloxalsäure*. Durch Einwirkung eines Gemenges von Jodallyl und Oxalsäureäthyläther bildet sich *Diallyloxalsäureäther*:

$$\begin{matrix}C\\|\\CO\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5.OH,\\.CO_2H_5\end{matrix}\right.$$

der eine farblose, bei 210° (uncorr.) siedende Flüssigkeit darstellt. Die Diallyloxalsäure, krystallisirt, giebt ziemlich leicht lösliche krystallisirende Barium-, Zink- und Silbersalze und verbindet sich mit 4 At. Brom. (Ber. Chem. Ges. **9**. 33.)

C. L. Jackson, Ueber einige *Methyl- u. Benzylselenverbindungen*. (Ann. Chem. **179**. 1; C.-Bl. 1875. 162. 627.)

Ad. Claus und **Henn**, Zur Geschichte des *Melamins*. (Ann. Chem. **179**. 120.)

Ad. Claus, Ueber die *Zersetzungen*, welche *das Schwefelcyanammonium beim Erhitzen* auf höhere Temperatur erleidet. (Ann. Chem. **179**. 112; C.-Bl. 1873. 566.)

L. Bodewig, Ueber die *Krystallform und die Circularpolarisation des kohlensauren Guanidins*. (Pogg. Ann. **157**. 122.)

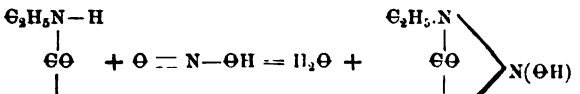
L. Bodewig, Ueber die Krystallform des *schwefelsauren* und *milchsauren Guanidins*. (Pogg. Ann. **157**. 125.)

Ad. Claus und **Siegfried**, Ueber *Chlor-* u. *Bromsulphoharnstoff* und über *Bromäthylsulphoharnstoff*. (Ann. Chem. **179**. 135. 145; C.-Bl. 1874. 279.)

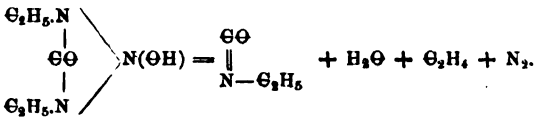
Ad. Claus und **König**, Beiträge zur Kenntniss des *Sulphoharnstoffes*. (Ann. Chem. **179**. 128; C.-Bl. 1875. 565.)

V. v. Zotta, Zur Kenntniss des *Diäthylharnstoffes*. Nach Wurtz entsteht durch Ein-

wirkung von salpetriger Säure auf eine salpetersaure Lösung des Diäthylharnstoffes Stickstoff, Kohlensäure und Aethylamin. Vf. hat diese Versuche wiederholt und ist zu anderen Resultaten gekommen. Er hatte Diäthylharnstoff als Nebenproduct bei der Darstellung des Cyanäthyls erhalten. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden biegsamen Nadeln, schmilzt bei 107,5—110°C. und destillirt unzersetzt bei 160° über. Mit möglichst conc. Kalilauge erhitzt, entwickelt er Aethylamin. Beim Eintragen von salpetrigsaurem Kali in eine salpetersaure Lösung des Diäthylharnstoffes fand nur unbedeutende Erwärmung Statt, es schied sich alsbald eine oben aufschwimmende Schicht ab, welche nach dem Abheben und Trocknen mit Chlorcalcium eine ölige, in Wasser untersinkende und darin schwierig lösliche Substanz vorstellte. Dieselbe war bräunlich gefärbt, schmeckte brennend und brannte angezündet mit leuchtender Flamme. Bei einer Temperatur schon unter 100°C. zersetzte sie sich mit grosser Heftigkeit unter Gasentwickelung und Bildung von weissen Dämpfen von höchst unangenehmem Geruche. Aus den Zersetzungsproducten, die, wie in Folgendem gezeigt wird, der Hauptsache nach in Stickstoff, Wasser, Aethylcarboxylamin und Aethylengas bestanden, lässt sich ein Rückschluss auf die Zusammensetzung dieses wegen seiner in der Wärme stattfindenden leichten, oft explosionsartigen Zersetzbarkeit nicht direct analysirbaren öligen Productes ziehen. Dasselbe entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung



Die beobachteten Zersetzungsproducte würden sich durch die nachfolgende Gleichung erklären:



Um die Natur der oben erwähnten Zersetzungsproducte kennen zu lernen, wurde die ölige Substanz mit reinem und trocknem Sande vermischt und in einem mit einem Kübler verbundenen Kölbchen im Wasserbade erwärmt, die auftretenden Gase wurden in einem kleinen Gasometer gesammelt, die überdestillirende Flüssigkeit in einer gut gekühlten Vorlage. Das Destillat, das sehr stark zu Thränen und zum Husten reizte, wurde bei einem Versuche mit Chlorcalcium möglichst entwässert und ging dann aus dem Wasserbade zum Theil bei ungefähr 65°C. über. Bei einem anderen Versuche wurde das Destillat, welches aus zwei Schichten, nämlich aus Wasser und der flüchtigen Substanz der Hauptsache nach bestand, mit überschüssigem Wasser versetzt und sich selbst überlassen; der unangenehme Geruch des Destillates verschwand alsbald vollständig und nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung wurde eine krystallinische Substanz erhalten, welche durch Umkrystallisiren gereinigt bei 107,5 bis 109°C. schmolz und das sonstige Verhalten des Diäthylharnstoffes zeigte. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die bei der Zersetzung der öligen Substanz entstehende flüchtige Substanz *Aethylcarboxylamin* ist. Die in dem Gasometer gesammelten Gase wurden durch Brom geleitet, dasselbe erschien nach dem Durchleiten heller gefärbt, freilich war die dazu genommene Menge sehr gering. Das gebildete Brom wurde mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf über Schwefelsäure destillirt, wobei es bei etwa 125°C. überging; es muss hierbei bemerkt werden, dass die Menge des Bromids eine sehr unbedeutende war und bei der Destillation Zersetzung Statt fand, welche Umstände jedenfalls den Siedepunkt beeinflussten. Eine Brombestimmung nach Carius zeigte einen für Aethylenbromid ziemlich passenden Bromgehalt. Nach dem Durchleiten der Gase durch Brom wurden dieselben durch verdünnte Kalilösung geleitet, um die Kohlensäure zu entfernen, welche mittels Kalkwassers nachgewiesen wurde und selbstverständlich aus Aethylcarboxylamin bei Gegenwart von Wasser, namentlich im Gasometer, entstehen musste. Dieselbe wurde deshalb nicht als directes Zersetzungsproduct aufgefasst. Das restirende Gas unterhielt die Verbrennung nicht, noch war es selbst brennbar, war indifferent, erwies sich somit als Stickstoff. Ausser den erwähnten Zersetzungsproducten, die sich bei der Erwärmung der öligen Substanz bilden, könnte möglicher Weise auch Alkohol entstehen, welcher wiederum mit Aethylcarboxylamin ätherartige Aethyläther geben würde; darüber kann Vf. sich nicht mit Sicherheit aussprechen, nur bemerkt er, dass das Destillat, welches bei der Zersetzung der Substanz gewonnen wurde, ausser Aethylcarboxylamin und Wasser in geringer Menge eine gewürzhaft riechende ölige Flüssigkeit enthielt, welche zum Theil dem regenerirten Diäthylharnstoffe anhaftete, jedoch durch Abpressen des letzteren zwischen Papier leicht entfernt werden

konnte. Die Natur derselben konnte wegen der höchst unbedeutenden Menge nicht näher erkannt werden. Schliesslich erwähnt Vf. noch einiger Versuche, die mit dem geringen Reste der öligen Substanz angestellt werden konnten. Mässig conc. Kalilauge wirkt heftig auf die Substanz ein, es findet bedeutende Erwärmung und Gasentwickelung Statt und es bildet sich namentlich beim nachträglichen Erhitzen eine Aminbase, jedenfalls Aethylamin, am Geruche und der alkalischen Reaction erkennbar. Bei einem Versuche, die Substanz mit möglichst conc. Kalilange zu erhitzen, fand eine heftige Explosion unter Knall und Feuererscheinung Statt. Beim Erhitzen der Substanz mit dem mehrfachen Volum Wasser im offenen Gefässe geht eine lebhafte Einwirkung unter Gasentwickelung vor sich. Bildung von Kohlensäure wurde dabei nachgewiesen. Wurde die Substanz mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so entwickelte sich lebhaft Gas und beim Eindampfen der Lösung blieb salpetersaures Aethylamin zurück, welches mit Salzsäure eingedampft und mit Platinchlorid versetzt orangegelbe Kryställchen von Aethylaminplatinchlorid gab. Aus dem letzten Versuche geht hervor, dass die Zersetzung des Diäthylharnstoffes in Kohlensäure, Stickstoff u. Aethylamin nur dann Statt findet, wenn nach dem Einleiten der salpetrigen Säure in die salpetersaure Lösung des Diäthylharnstoffes letztere erhitzt wird. (Ann. Chem. **179**. 101.)

H. Abeljanz, Ueber *Benzolkalium*. Ueber das frühere (C.-Bl. 1873. 149) erwähnte Benzolkalium bringt Vf. jetzt weitere Mittheilungen. Er beschreibt die Darstellung desselben, die Einwirkung von Aethylbromür, wobei Aethylen-Diphenylbenzol entsteht, und die Einwirkung des Wassers, wobei ebenfalls Diphenylbenzol entsteht. Aus diesen Versuchen schliesst Vf., dass das Benzolkalium ein Substitutions- und nicht Additionsproduct ist und zwar ein einfaches C_6H_5K und ein zweifaches $C_6H_4K_2$. Denn es zersetzt sich sowohl durch Aethylbromür als auch durch Wasser und liefert als Hauptproduct Diphenylbenzol u. neben diesem äusserst wenig Diphenyl. Vf. stellt die Reactionsformeln auf. (Ber. Chem. Ges. **9**. 10.)

W. Leppert, Ueber die *Oxydation des Dibenzyls* und die Constitution seiner Derivate. Nach den Untersuchungen von Stelling und Fittig bildet das Dibenzyl eine seltene Ausnahme unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem es sich nicht oxydiren lässt. Bezugnehmend auf spätere Untersuchungen von Zincke und Radziszewski hat Vf. die Oxydation in Eisessiglösung durch Chromsäure ausgeführt und gefunden, dass dabei weder Desoxybenzoin noch Benzil, sondern Benzoësäure entsteht. Hieraus lässt sich schliessen, dass bei der Oxydation des Dibenzyls $C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ gleichzeitig Spaltung des Moleküls und Oxydation beider CH_2 eintritt. Diesen Oxydationsvorgang suchte er zur Ermittelung der Constitution der Dibenzylderivate zu verwerthen und studirte zunächst die Oxydation der Nitroverbindungen: Dinitro- und Isodinitrodibenzyl. In beiden Fällen entstand Paranitrobenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 14.)

Ira Remsen, Ueber *isomere Sulphosalicylsäuren*. Die Sulphosalicylsäure wurde zuerst von Cahours dargestellt, aber erst von Mendius genauer studirt. Beide Chemiker stellten sie durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Salicylsäure dar. Vf. fand es einfacher, die Salicylsäure direct mit gewöhnlicher conc. Schwefelsäure zu behandeln. Durch gelindes Erwärmen löste sich die Säure leicht auf. Die Lösung war ziemlich stark gefärbt. Sie wurde mit Wasser verdünnt und einige Zeit stehen gelassen. Dabei schied sich keine unveränderte Salicylsäure aus. Die verdünnte Lösung wurde mit Kreide neutralisirt und dann von dem Ueberschusse der Kreide u. von gefälltem Gyps abfiltrirt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung der Calciumsalze wurde mit Kaliumcarbonat behandelt, bis kein Niederschlag mehr entstand, und das Calciumcarbonat dann abfiltrirt. Das Filtrat, die Kaliumsalze enthaltend, wurde jetzt auf ein ziemlich kleines Volum eingedampft. Beim langsamen Abkühlen setzten sich Krystalle ab. Beim Umkrystallisiren wurden diese Krystalle in schönen dicken, beinahe farblosen Nadeln erhalten. Obgleich sie sehr oft umkrystallisirt wurden, behielten sie ihre gelbliche Farbe. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Kaliumsalzes von der Formel $C_7H_4O_6SK_2 + 2H_2O$. Dieses Salz war das Hauptproduct der Reaction und ist wahrscheinlich identisch mit dem von Mendius beschriebenen, welches auch 2 Mol. H_2O enthielt. Beim Eindampfen der Mutterlauge von den zuerst erhaltenen Krystallen wurde eine weitere Krystallisation erhalten, welche der Hauptmasse nach aus Krystallen von demselben Aussehen wie die schon beschriebenen bestand; daneben enthielt sie noch andere Krystalle, welche gut ausgebildet und auch grösser und härter waren als die obigen Nadeln. Nachdem die zwei Formen durch mechanische Mittel so sorgfältig wie möglich von einander getrennt waren, wurden sie wiederholt umkrystallisirt. Die grösseren Krystalle wurden dabei beinahe farblos u. hatten die Form von Querschnitten quadratischer (?) Prismen. Einige davon waren ungefähr ein Viertel Zoll lang; alle waren gut ausgebildet u. keiner zeigte die geringste Aehnlichkeit mit den beschriebenen Nadeln. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Kaliumsalzes von der Formel $C_7H_4O_6SK_2 + 1^1/_2H_2O$. — Hiernach liegen zwei isomere Sulphosäuren vor. Vf. wollte versuchen, die beiden Säuren durch Schmelzen mit Kalihydrat in die entsprechenden Oxysäuren zu verwandeln, doch liess sich diese Verwandlung merkwürdiger Weise nicht ausführen. Man erhielt vielmehr als Hauptproducte der Reaction nur Salicylsäure und Phenol. Betrachtet man das Phenol als ein secundäres Product, durch Erhitzen der Salicylsäure gebildet, so sieht man,

dass das Kalihydrat in beiden Fällen einfach nur die Substitution der CO_2OH-Gruppe durch H bewirkt hat. (Ann. Chem. **179**. 107.)

E. Groenvik, Ueber die Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther auf Amidophenol*. Vf. hat Amidophenol durch Reduction von flüchtigem Nitrophenol und von Orthonitrophenol durch Zinn u. Salzsäure bereitet. Nach der Reduction wurde die überschüssige freie Säure im Wasserbade eingedampft, durch kohlens. Kali niedergeschlagen und die Masse stark mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen das betreffende Amidophenol. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther erhielt man aus dem Derivate des flüchtigen Nitrophenols das *Metaoxyphenylurethan*, $CO\begin{cases}NH.C_6H_4.OH\\O.C_2H_5\end{cases}$. Die Reaction der beiden Körper in ätherischer Lösung ging unter Erwärmung rasch von Statten. Zuletzt wurde im Wasserbade erhitzt; man entfernte den grösseren Theil des Aethers durch Abdampfen und setzte zum Rückstand mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Dadurch entstanden zwei Schichten, von denen die obere ätherische das Oxyphenylurethan enthielt. Durch Abdampfen hinterbleibt der Körper in Form von Krystallen, welche bei 85° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Das Metaoxyphenylurethan ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in Chlorwasserstoffsäure. Es ist ziemlich löslich in Kali, Natron und Ammoniakflüssigkeit und wird durch Salzsäure aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen unverändertes Oxyphenylurethan. Durch Erhitzen mit Barytwasser oder Kalilauge erhält man Alkohol, Amidophenol u. kohlens. Barium oder Kalium. Wenn man das Metaoxyphenylurethan auf 200° erhitzt, so destillirt Alkohol über, und der Rückstand auf 360° erhitzt giebt ein weiteres Destillationsproduct, welches im Hals der Retorte zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe besitzt nach der Reinigung die Formel $C_7H_5NO_2$ und erhielt von dem Vf. den Namen *Oxycarbanil*. Es bildet sich nach der Gleichung

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4OH\\OC_2H_5\end{cases} = CO.N.C_6H_4OH + C_2H_5OH.$$

Dasselbe schmilzt bei 136—138° und erstarrt bei einer niedrigeren Temperatur; es löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether, ist dagegen sehr leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Durch Kalilauge wird es beim Erhitzen geschwärzt; die ammoniakalische Lösung im Wasserbade abgedampft hinterlässt den Körper in unverändertem Zustande; Chlorwasserstoffsäure verhält sich ebenso. Eine ammoniakalische Lösung des Oxycarbanils giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der in seinem Aussehen dem Chlorsilber ähnlich ist und die Zusammensetzung $CON—C_6H_4—OAg$ hat. Erhitzt man das Metaoxycarbanil mit Ammoniak auf 160° in geschlossenen Röhren, so erhält man Krystalle von Amidophenol. Trockenes Ammoniakgas ist ohne Einwirkung auf das Oxycarbanil, ebenso Alkohol bei 140°. — Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Orthoamidophenol erhält man das *Orthooxyphenylurethan*, $CO\begin{cases}NHC_6H_4OH\\O.C_2H_5\end{cases}$. Dasselbe bildet Krystalle, die bei 120° schmelzen und leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten sind. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Ammoniaks im Wasserbade den Körper in unverändertem Zustande. Durch Kalilauge wird er geschwärzt und unter Alkoholentwickelung zersetzt. Bei der trockenen Destillation verkohlt er zum grössten Theile. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 177.)

O. Hammarsten, Untersuchungen über die *Faserstoffgerinnung*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 183.)

C. Graebe und **H. Caro,** Ueber *Rosolsäure*. (Ann. Chem. **179**. 184; C.-Bl. 1873. 664.)

C. Hintze, Ueber die Circularpolarisation des *Matecocamphers*. (Pogg. Ann. **157**. 127.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Missaghi, Ueber ein *krystallinisches Salz* im Extract von *Solanum sodomeum*. Die aus dem Extract abgeschiedenen Krystalle wurden als ein organisch saures *Solanineals* erkannt. Das Sol. sod. giebt eine weit reichlichere Ausbeute an Solanin als Sol. dulcamara und tuberosum. (Gazz. Chim. **5**. 416; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

G. Bellucci, Ueber d. Vorkommen von *Wasserstoffsuperoxyd im Pflanzensafte*. Vf. unterzieht die Mittheilung von Clermont (1875. 518) über den gleichen Gegenstand einer Kritik und stellt die Umstände zusammen, welche die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in den Pflanzen zweifelhaft erscheinen lassen. (Gazz. Chim. **5**. 405; Ber. Chem. Ges. **9**. 53.)

G. Missaghi, Ueber die Entwickelung von Wasserstoff bei der Vegetation von Schimmelpilzen. Vf. hat untersucht, ob der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff in die umgebende Luft übertritt; doch hat er nur negative Resultate erhalten. (Gazz. Chim. **5**. 419; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

Mercadante, *Umwandlung des Asparagins in den Pflanzen.* (Phaseolus vulgaris.) (Ber. Chem. Ges. **8**. 823.)

M. Mercadante, Ueber den *Zucker- und Sauerstoffgehalt*, sowie den *Gaswechsel reifender Pflaumen.* Die Säure ist namentlich Aepfelsäure. In der ersten Periode nehmen die Pflaumen im Tageslichte, unter Sauerstoffabgabe, Kohlensäure auf wie die Blätter, Säure und Zucker nehmen zu, indem sich gummöse Substanzen unter dem Einfluss der Säure umwandeln. In der zweiten Periode wird, unter Sauerstoffaufnahme, Kohlensäure abgegeben. Der Zucker nimmt zu, während die Säure abnimmt, so dass man annehmen kann, der Zucker werde durch Umwandlung der Aepfelsäure gebildet. Nach der mit einem 18 Pflaumen reichen Zweig vorgenommenen Kohlensäurebestimmung könnte der Vorgang in der zweiten Periode in der Gleichung $6C_4H_6O_5 + 12O = 12CO_2 + 6H_2O + 2C_6H_{12}O_6$ einen annähernden Ausdruck finden. (Ber. Chem. Ges. **8**. 822.)

H. Joulie, Einfluss der verschiedenen *Bestandtheile des Düngers* auf die *Entwickelung der Zuckerrübe* und den Zuckergehalt derselben. Vf. zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: 1. Wenn der Phosphorsäuregehalt des Düngers steigt, so nimmt auch die Phosphorsäure in den Rüben zu; sie übt einen günstigen Einfluss auf den Zuckergehalt; die Menge, welche für eine gute Ernte nöthig ist, übersteigt nicht 35—40 Kgrm. per Hektar. 2. Der Kaligehalt der Rüben nimmt zu mit dem des Düngers, aber ohne Vortheil für den Zuckergehalt, ja er macht die Rüben salziger und vermindert in Folge dessen ihre Qualität. Die geringste Menge Kali, welche für eine gute Ernte nöthig ist, beträgt 60—80 Kgrm. per Hektar. 3. Das Kali kann durch Natron in ziemlich grossem Verhältnisse vertreten werden, wenn man es als Nitrat anwendet. Diese Substitution kann bis 50 p. c. gehen und ist für die Ausbeute an Rübengewicht günstig, ohne der Qualität zu schaden. Sie veranlasst im Gegentheil eine beträchtliche Reduction des Salzgehaltes in der Rübe. 4. Der assimilirbare Sticksroff übt einen sehr günstigen Einfluss auf den Gewichtsertrag, ohne der Qualität zu schaden, sobald er innerhalb der Grenzen 60—70 Kgrm. per Hektar bleibt. Darüber hinaus wird er für Qualität und Quantität nachtheilig. 5. Die Salpetersäure ist dem salpeters. Ammoniak im Dünger vorzuziehen, welch letzteres wiederum den organischen Stoff an Wirksamkeit übertrifft. Die beste Zusammensetzung des Düngers für Rüben ist demnach, für 1 Hektar berechnet, folgende:

Salpetersäure	65 Kgrm.	Stallmist in einer Menge von 50000 bis 60000 Kgrm. in dem Jahre, in welchem die Rübe selbst auf dem Boden erbauet werden soll, anzuwenden, ist unvortheilhaft. Es ist besser die Menge dieses Düngers auf 30000 Kgrm. herabzusetzen u. eine entsprechende Quantität chemischen Dünger anzuwenden. (C. r. **82**. 290.)
Phosphorsäure assimilirbar	50	
Phosphorsäure unlöslich	15	
Salpetersaures Kali	80	
Salpetersaures Natron	90	
Kalk als Sulphat oder Phosphat	148	
	448	

De Carvalho, Ueber einen Apparat zum *Ozonisiren ungesunder Luft* in Wohnzimmern. Vf. empfiehlt, die Luft mittels eines Aspirators durch eine Röhre zu leiten, welche für dunkle elektrische Entladungen eines Ruhmkorff'schen Apparates eingerichtet ist. Er ist der Meinung, dass die so behandelte Luft von darin enthaltenen organischen Substanzen befreit werde und ihre nachtheiligen Wirkungen verliere. (C. r. **82**. 157.)

P. Thenard knüpft hieran folgende Bemerkungen: „Ich glaube, dass es hohe Zeit ist, das Publicum und selbst die Gelehrten auf die Irrthümer hinzuweisen, welche über die Wirkungen des Ozons auf den Organismus verbreitet sind. Weit entfernt ein Heilmittel zu sein, ist es vielmehr eines der energischten Gifte, welche in unseren Laboratorien bereitet werden. Die schweren Zufälle, welche sich in dem meinigen ereignet haben, lassen hierüber keinen Zweifel. Ich will mich hier nicht über die Art seiner physiologischen Wirkung verbreiten, indem Herr A. Thenard bald eine darauf bezügliche Arbeit veröffentlichen wird, sondern nur hervorheben, dass unter dem Einflusse des Ozons und zwar schon bei grosser Verdünnung die Blutzellen sich schnell zusammenziehen und selbst ihre Form ändern, der Puls sich verlangsamt und zwar in so auffallender Weise, dass bei einem Meerschweinchen, welches normal 148 Schläge zeigte, nach $^1/_4$-stündigem Aufenthalte die Zahl auf $^1/_{30}$ herabsank. Heute, wo die Medicin ein so vorzügliches Mittel in der Messung der Temperatur besitzt, wird man möglichen Falls in dem Ozon ein Mittel finden, allzuhohen Temperatursteigerungen zu begegnen; aber ohne Ueberlegung Ozon in bewohnten Räumen zu verbreiten, in der trügerischen Hoffnung, dadurch die Miasmen zu beseitigen, wäre sehr gefährlich. Denn wenn auch unsere stärksten Gifte in geeigneten Fällen unsere besten Heilmittel abgeben können, so muss man doch erst gelernt haben, sie anzuwenden, um sich über den richtigen Augenblick der Anwendung u. Dosis nicht zu täuschen. Sodann: ist man denn überhaupt sicher, dass Ozon in der Atmosphäre existirt? Man weist es mit Hülfe eines gefärbten Papiers nach, dessen Farbe sich mehr oder weniger stark in Berührung mit Luft ändert. Wer aber beweist denn, dass in der Luft nicht andere Stoffe vorhanden seien, welche das Papier in derselben Weise modificiren,

wie es das Ozon thut? Wittmann leitete einen Luftstrom durch die Flamme einer Glasbläserlampe und erhielt eine Luft, welche auf ozonometrisches Papier gerade so wie Ozon selbst einwirkte; während aber diese Luft übelriechendes Wasser desinficirte, ohne es zu säuern, desinficirt das Ozon nicht und säuert. Uebrigens ist ja bekannt, dass das Ozon bei einer Temperatur von 200° keinen Bestand hat, während die von Wittmann modificirte Luft einer Temperatur ausgesetzt war, bei der das Glas erweicht. Es giebt also in dieser Frage noch viele Desiderate und obwohl ich es für voreilig halten würde, die mögliche Gegenwart von Ozon in der Luft zu leugnen oder in Abrede zu stellen, dass sich die Medicin seiner vielleicht einmal mit Nutzen bedienen könne, so halte ich es doch für leichtsinnig, etwas für bewiesen zu halten, was noch sehr vage, verworren ist u. deshalb gefährlich sein kann." (C. r. 82. 157.)

7. Analytische Chemie.

A. u. G. De Negri, *Nachweis geringer Spuren von Kohlenwasserstoffen* in Gasgemischen und in Wässern. Die Vff. bringen etwas der zu untersuchenden Substanz in das Vacuum eines Barometers, lassen einen Inductionsfunken hindurchschlagen u. studiren den Flammenbogen mittels des Spectroskops. (Gazz. Chim. 5. 438; Ber. Chem. Ges. 9. 84.)

Leo Liebermann, Ueber eine Eigenthümlichkeit der *Jodreaction des Coniins*. Eine wässerige Coniinlösung giebt mit Jodjodkaliumlösung am Uhrglase Anfangs neben braunen und gelben deutlich violette Streifen. (Ber. Chem. Ges. 9. 154.)

A. Carpene, Ueber *Bestimmung des Tannins*. Vf. schlägt vor, den Gerbstoff durch eine mit viel Ammoniak versetzte Lösung von Zinkacetat auszufällen, den Niederschlag nach Auswaschung mit heissem Wasser in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und den Gehalt der Lösung an organischer Substanz durch eine Permanganatlösung zu titriren, deren Titer empirisch auf ein käufliches Tannin gestellt ist. Die ammoniakalische Zinkacetatlösung gebe keinen Niederschlag mit organischen Eisensalzen; einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag mit Gallussäure, Bernsteinsäure, Glykose und mit Thonerdesalzen. (Ber. Chem. Ges. 8. 822.)

J. Barbieri, Ueber *Tanninbestimmung* nach der von Carpene (s. vor. Not.) vorgeschlagenen Methode. Vf. konnte nach dieser Methode trotz vieler Versuche keine genauen Resultate erhalten. Er verfuhr daher in etwas anderer Weise: Die Tanninlösung wird mit einem Ueberschusse der ammoniakalischen Zinkacetatlösung versetzt, die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Niederschlage zum Kochen erhitzt und hierauf circa $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumen durch Eindampfen entfernt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Von etwa vorhandenen unlöslichen Körpern wird die Lösung durch Filtration getrennt u. das erhaltene Filtrat mit Chamäleon titrirt. (Oft bleibt ein Theil des durch die ammoniakalische Zinkacetatlösung erzeugten Niederschlages an den Gefässwandungen haften und ist nur schwer von diesen loszutrennen. Man wäscht in diesem Falle den Niederschlag im Fällungsgefässe durch Decantation aus und nimmt die Lösung mit Schwefelsäure im Präcipitationsgefässe selbst vor.) Auf diese Weise wurden immer constante Resultate erhalten. (Ber. Chem. Ges. 9. 78.)

Leo Liebermann, Beitrag zur *forensischen Untersuchung auf Alkaloide*. Vf. fand bei der chem. Untersuchung eines schon ziemlich faulen Magens u. einigen Mageninhaltes einen Körper, der in mancher Beziehung sich einem Alkaloid ähnlich verhielt, jedoch kein solches war. Das Verhalten desselben war dem des Coniins sehr ähnlich, doch war er nicht flüchtig. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Substanz sind folgende. Sie geht sowohl aus alkalischer als auch aus saurer Lösung in Aether über. Sie bildet beim Verdunsten des Aethers gelbliche, ölige Tropfen und bleibt schliesslich als bräunlichgelbe, harzige Masse von eigenthümlichem Geruch zurück, die sich in Alkohol leicht löst, jedoch aus dieser Lösung nicht krystallisirt. Mit Wasser giebt sie eine trübe Flüssigkeit, die alkalisch reagirt. Sie schmeckt etwas säuerlich, schwach brennend, wird von saurem Wasser aufgenommen, giebt alle Reactionen des Coniins, ist jedoch nicht flüchtig. Soviel bis jetzt festgestellt werden konnte, ist sie nicht giftig. (Ber. Chem. Ges. 9. 151.)

Zur Bieruntersuchung,

von

F. A. Haarstick.

Die Anwendung von Traubenzucker in einer Zuckerwaarenfabrik gab Veranlassung zur Untersuchung der auf der internationalen landwirthschaftlichen Ausstellung zu Barmen im Juni 1874 befindlichen Traubenzucker.

Um die Gesammtmenge des Nichtzuckers festzustellen, wurde ein Polarisationsapparat nach Hoppe-Seyler benutzt, dessen Scale den vorhandenen Zucker in Procenten angiebt. Bei einer Zuckerlösung von etwa 8 p. c. zeigte die Scale 12,5. Da alle auf diese Weise geprüften Traubenzucker sich ähnlich verhielten, so mussten sie einen Körper von grossem Rotationsvermögen enthalten.

Als solcher wurde Béchamp's Amylin aufgefunden und dasselbe wie folgt abgeschieden. Die verdünnte Lösung eines sehr weissen Traubenzuckers wurde mit ausgewaschener Oberhefe bei 20° C. der Gährung überlassen und am zweiten und dritten Tage etwas frische Hefe zugefügt. Die filtrirte Flüssigkeit zeigte am vierten Tage noch 4,1 p. c., da der Zucker aber vollständig vergohren war, so wurde sie eingedampft und aus der conc. Lösung das Amylin durch Weingeist von 95 Vol.-Proc. gefällt, wobei etwa noch vorhandene Spuren von Zucker in Lösung bleiben. Das Ausgeschiedene, mit 95 p. c. Weingeist mehrfach durchgerührt, war eine fast weisse zähe Masse, welche bei 90 schmolz und dabei einen Rückhalt von Weingeist verlor. In diesem Zustande besitzt sie das von Béchamp angegebene Rotationsvermögen von 125, nach dem Trocknen bei 100 beträgt dasselbe 168, also das Dreifache des Traubenzuckers. In Böttger's Wismuthprobe und Fehling's Kupferlösung verhält sich Amylin wie Traubenzucker, 10 C.-C. Kupferlösung erfordern zur Reduction 0,170 Grm. Amylin.

Da dieser Körper der Gährung durch Hefe widersteht, so lag der Gedanke nahe, diese Eigenschaft zur Nachweisung von Traubenzucker in solchen Bieren zu benutzen, bei denen ein Theil des Malzes durch dieses Surrogat ersetzt ist. Damals fand ich in hiesigen Bieren keinen Traubenzucker, seitdem ist sein Gebrauch in den Brauereien aber so häufig, dass ich das angewandte Verfahren hier folgen lasse.

Ein Liter Bier wird auf dem Wasserbade so weit verdampft, dass der Rückstand nach dem Erkalten einen dünnen Syrup bildet, demselben fügt man aus einer Bürette Weingeist von 90 Vol.-Proc. unter Umrühren hinzu, immer nur 1 bis 2 C.-C. Nachdem etwa 300 C.-C. zugemischt sind und sich das meiste Dextrin ausgeschieden hat, dient zu dessen vollständiger Fällung 95 procent. Weingeist, ebenfalls immer nur kleine Mengen von 3 bis 4 C.-C., bis eine filtrirte Probe mit dem gleichen Volum 95 procent. Weingeist gemischt nicht die leiseste Trübung zeigt. Nach 12 stünd. Ruhe wird die dextrinfreie Zuckerlösung filtrirt, der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt, der Rest auf dem Wasserbade verdampft, in destillirtem Wasser gelöst, bis zu 1 Liter verdünnt und mit ausgewaschener Hefe bei 20° C. der Gährung überlassen. Wenn man am zweiten und dritten Tage etwas frische Hefe hinzurührt, so ist am vierten Tage die Gährung vollständig beendet und die vergohrene Flüssigkeit zeigt bei Bieren, die ohne Traubenzucker bereitet wurden, am Polarisationsapparate Null, bei mit Traubenzucker dargestellten zeigt die vergohrene Flüssigkeit eine mehr oder minder grosse Rechtsdrehung, ich beobachtete solche von 2,0 bis 3,4 an Hoppe's Scale. Will man das Amylin aus der braunen Flüssigkeit abscheiden, so ist dieselbe zuvor mit Knochenkohle zu entfärben.

Bremen, im März 1876.

Einwirkung des Schwefelsäuremonhydrates auf die Alkohole,

von

Berthelot.

Das Schwefelsäuremonhydrat vereinigt sich mit den Alkoholen zu Aethersäuren, welche durch Wasser allmälig unter Regeneration der beiden Composanten wieder zersetzt werden. Vf. hat die bei dieser Reaction auftretende Wärmemenge für eine Reihe homologer Alkohole bestimmt und zwar vom Methylalkohol bis zum normalen Propylalkohol, ferner für den Gährungsbutyl- und Gährungsamylalkohol, welche beide einer parallelen Reihe angehören; für den Isopropylalkohol als einen Alkohol durch Hydratation und endlich für einen mehratomigen Alkohol, das Glycerin.

Die Methode bestand darin, dass man von einem gleichen Anfangszustande — reinem Alkohol, reiner Schwefelsäure und Wasser — ausging, um zu zwei verschiedenen Endzuständen zu gelangen. Bei dem einen dieser Endzustände fanden sich die erstgenannten Körper in Wasser jeder für sich gelöst, ohne also miteinander verbunden zu sein; man mass die Wärmemenge Q, welche sich beim Auflösen der Schwefelsäure in dem Wasser des Calorimeters entwickelte und ferner die Menge Q', welche bei der Auflösung des Alkohols in der sehr verdünnten Säurelösung frei wurde. Letztere differirt fast gar nicht von der Wärme, welche beim Auflösen in der gleichen Menge reinem Wasser frei wird.

Bei dem anderen Endzustande ist ein Theil der Säure u. des Alkohols zu einer Aethersäure verbunden und diese befindet sich in einer wässerigen Lösung, welche zugleich die überschüssige Säure und den nicht verbundenen Alkohol enthält. Man misst zuerst die bei der Reaction der Säure auf den reinen Alkohol auftretende Wärmetönung Q_1 und sodann die Wärme Q'_1, welche beim Mischen dieses Productes mit dem Wasser des Calorimeters auftritt. Hiernach hat man

$$Q + Q' = (Q_1 + Q'_1) + x,$$

wo x die Wärmemenge ist, welche entwickelt werden würde, wenn die in der verdünnten Lösung vorhandene Aethersäure sich wieder zu verdünnter Säure und verdünntem Alkohol zersetzte. Zugleich wurde diese Aethersäure quantitativ auf acidimetrischem Wege bestimmt und daraus die Wärme auf Aequivalente berechnet.

Vf. wendet diese Methode zuerst auf gewöhnlichen Alkohol an.

Er nahm 3,98 Grm. absoluten Alkohol und löste ihn in 500 Grm. Wasser, wobei

sich im Mittel aus mehreren Bestimmungen ergab bei 17°	+219,45 Cal.
oder für 46 Grm. $= C_4H_6O_2 + 640\,H_2O_2$	+ 2,54 „

Vf. hat sich gleich eine grössere Menge reiner, längere Zeit ausgekochter Schwefelsäure dargestellt, welche 98 p. c. reiner Säure enthielt, und diese diente zu allen folgenden Bestimmungen. Er bestimmte zu wiederholten Malen die Lösungs- und Verbindungswärme, um immer sichere Grundlagen für seine Versuche zu haben. Nach diesen Bestimmungen entwickeln 8,7075 Grm. Schwefelsäure und 500 Grm. Wasser bei 17° 1450,3 Cal., also

$$Q + Q' = 219{,}5 + 1450{,}3 = 1669{,}8.$$

3,98 Grm. absoluter Alkohol u. 8,7075 Schwefelsäure wurden in Fläschchen gewogen und beide isolirt in eine dünne verschlossene Glasröhre gebracht, welche man in das 500 Grm. Wasser von 17° enthaltende Calorimeter brachte. Man brach die Fläschchen entzwei, um die Säure mit dem Alkohol zu mischen. Die Wärmeentwickelung erreichte nach 5 Minuten ihr Maximum, welches dann 2 Minuten andauerte; man verfolgte den Gang des Thermometers 10 Minuten lang. Während der 10 Minuten, welche dem Versuche vorausgingen, hatte sich der Stand des Ther-

mometers nicht um $^1/_{200}$ Grad geändert. Die entwickelte Wärme war gleich 662,15 Cal. $= Q_1$.

Man zerbrach hierauf die Glasröhre und mischte ihren Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters, wodurch ein neues Maximum in weniger als einer Minute eintrat. Man beobachtete das Thermometer weitere 5 Minuten. Die Wärmeentwickelung während dieser zweiten Phase betrug 786,63 Cal. $= Q'_1$, also

$$Q_1 + Q'_1 = + 1448{,}8 \text{ Cal.}$$

Die Differenz zwischen den beiden Endzuständen entspricht also

$$1669{,}8 - 1448{,}8 = 221{,}0 \text{ Cal.}$$

und dies ist die Wärme, welche bei der Zersetzung der verdünnten Aethylschwefelsäure frei werden würde; bei ihrer Bildung würde die gleiche Menge absorbirt werden.

Es bleibt nun noch übrig, den chemischen Verlauf der Reaction zu bestimmen. Zu diesem Zwecke nahm man sogleich nach Beendigung des vorigen Versuches den Titer der sauren Flüssigkeit durch Barytwasser. Man fand 6,322 Grm. Schwefelsäure, SO_4H; ursprünglich waren 8,533 (nach Abzug des noch darin enthaltenen überschüssigen Wassers) vorhanden gewesen. Die durch den Alkohol neutralisirte Säure beträgt also 8,533—6,322 = 2,211 Grm., während die wirklich verbundene Menge doppelt so gross ist, weil sie als Aethylschwefelsäure die Hälfte ihrer Acidität bewahrt.

Nach diesen Zahlen werden also bei der Neutralisation von 2,211 Grm. Schwefelsäure durch Alkohol 221,0 Cal. absorbirt, was für 49 Grm., d. h. für 98 Grm. mit dem Alkohol verbundener SO_4H — 4,90 Cal. ist. Diese Wärmeabsorption entspricht der folgenden Gleichung:

$C_4H_6O_2$ verdünnt $+ S_2O_8H_2$ verd. $= C_4H_4\,(S_2H_8O_2)$ Aethylschwefels. verd. $+ H_2O_2$.

Bei einem zweiten Versuche fand man —4,48, im Mittel also —4,7.

Diese Zahl differirt nicht allzu sehr von derjenigen Wärmemenge (—2,6), welche bei der Bildung der gelösten Benzolschwefelsäure aus reinem Benzol und verdünnter Schwefelsäure absorbirt wird. Dagegen

$C_4H_6O_2$ rein $+ S_2O_8H_2$ flüssig $= C_4H_4(S_2O_8H_2)$ verd. $+ H_2O_2$ entw. $+14{,}7$.

In Wirklichkeit aber treten bei der Reaction der beiden concentrirten Componenten auf einander nicht blos Aethylschwefelsäure, sondern auch Wasser und in Folge dessen wieder eine gewisse Menge Säure und Alkohol in nicht verbundenem Zustande auf, welche sich sämmtlich in dem Lösungsgemische nach der Reaction vorfinden; die entwickelte Wärme variirt also nach den relativen Verhältnissen. Beim obigen Versuche, wo die Anfangsverhältnisse sehr nahe den Aequivalenten entsprechen, wurde die bei der Reaction der concentrirten Körper entwickelte Wärme = 7,7 für $C_4H_6O_2$ gefunden, d. h. etwas mehr als halb so gross, als die Rechnung für die Bildung der verdünnten Säure ergab. Man sieht hieraus, dass bei der Bildung der Aethylschwefelsäure aus conc. Schwefelsäure und reinem Alkohol Wärme entwickelt wird, während die Bildung derselben Säure aus verdünnten Flüssigkeiten Wärme absorbirt. Die Reaction ändert also das Zeichen je nach den vorhandenen Wassermengen: eine für die Bildung der Aether überhaupt geltende Regel.

Ueberblickt man die oben beschriebene Ausführung des Versuches, so könnte man fürchten, dass die Titration der Säure, welche einige Minuten nach der calorimetrischen Messung ausgeführt wurde, vielleicht eine geringere Menge verbundener Schwefelsäure angeben könnte als der Reaction wirklich entspricht, da die entstandene Aethylschwefelsäure sich während der inzwischen verflossenen Zeit vielleicht weiter zersetzt haben kann. Um hierüber zu entscheiden, hat Vf. das Product der Reaction mehrere Stunden lang aufbewahrt und bei abermaligem Titriren gefunden, dass sein Gehalt sich nicht wahrnehmbar geändert hatte. Selbst bei 100° betrug

nach Verlauf einer Viertelstunde die Menge der zersetzten Aethylschwefelsäure nur 5 p. c., obwohl während des Kochens der Alkoholgehalt unaufhörlich abnahm und die Bedingungen des Gleichgewichtes sich änderten. Nach $^1/_2$ Stunde waren 10 p. c. und nach 3 Stunden 41 p. c. zersetzt. Man hatte hierbei Sorge getragen, von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser zu erneuern, um den Zustand der Verdünnung wenigstens immer gleich zu erhalten. Diese Resultate geben ein Bild von dem Grade der Beständigkeit der Aethylschwefelsäure u. zeigen, dass man sich ganz gut auf die erste Bestimmung verlassen kann.

Da die Aethylschwefelsäure selbst im reinen Zustande nicht dargestellt werden kann, weil sie sich bei der Concentration ihrer Lösung theilweise zersetzt, so hat sich Vf. darauf beschränkt, die thermischen Verhältnisse bei der Bildung der krystallisirten Aethylsulphate zu bestimmen. Man löste krystallisirtes Bariumäthylsulphat in 40 Thln. Wasser, fällte den Baryt durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure, (49 Grm. = 2 Lit.), maass die hierbei entwickelte Wärmemenge und wiederholte die Bestimmung nach Hinzufügung von 1 Aeq. Natron.

$C_4H_4(S_2H_8O_2)$ verdünnt + NaO verdünnt entw.	+13,7
$C_4H_4(S_2H_8O_2)$ „ + BaO „ „	+13,9

Lösung bei 13° *in* 50 *Thln. Wasser.*

Krystall. Natronäthylsulphat $C_4H_4(S_2O_8NaH),H_2O_2$ absorbirt	—3,14
Dasselbe Salz wasserfrei (im kalten Vacuum getrocknet)	—1,02
Krystallisirtes Bariumäthylsulphat $C_4H_4(S_2O_8BaH),H_2O_2$	—2,13
Dasselbe Salz wasserfrei (im kalten Vacuum getrocknet)	+0,35

Daraus leitet man ab

$C_4H_4O_2$ flüssig + $2SO_4H$ flüss. + $NaHO_2$ fest = $C_4H_4(S_2H_8NaH)$ wasserfrei + H_2O_2 fest und getrennt	+ 40,6
Mit $BaHO_2$	+ 30,2

Zahlen, welche nahezu den bei der Bildung der entsprechenden Benzolsulphate erhaltenen gleichkommen. Die erstere steht auch der für das Natriumdisulphat geltenden nahe, ist aber geringer als die dem neutralen Sulphat entsprechende:

$2SO_4H$ flüssig + $NaHO_2$ fest = S_2O_8NaH fest + H_2O_2 fest	+43,6
$2SO_4H$ flüssig + $2NaHO_2$ fest = $S_2O_8Na_2$ fest + $2H_2O_2$ fest	+70,2

Folgende Versuche beziehen sich auf die übrigen oben genannten Alkohole:

(I) $C_{2n}H_{2p}O_{2q}$ verdünnt + $S_2O_8H_2$ verdünnt = $C_{2n}H_{2p-2}O_{2q-2}(S_2O_8H_2)$ verd. $+H_2O_2$

(II) Lösung von $C_{2n}H_{2p}O_{2q}$ in dem 100—200fachen Gewichte Wasser.

(III) $C_{2n}H_{2p}O_{2q}$ rein + $S_2O_8H_2$ flüssig = $C_{2n}H_{2p-2}O_{2q-2}(S_2O_8H_2)$ verdünnt $+H_2O_2$ flüssig.

Namen der Alkohole	I. Gefunden	I. Mittel	II.	III.
Methylalkohol $C_2H_4O_2$	—5,4 u. —4,8	—5,1	+2,0	+13,8
Aethylalkohol $C_4H_6O_2$	—4,9 u. —4,5	—4,7	+2,54	+14,7
Propylalkohol, normal $C_6H_8O_2$ . . .	—4,45 u. —3,45	—4,05	+3,05	+15,9
Isopropylalkohol (aus Aceton) $C_6H_8O_2$	—3,5 u. —3,0	—3,3	+3,45	+17,1
Isobutylalkohol (d. Gährung) $C_8H_{10}O_2$	—2,2	—2,2	+2,88	+17,6
Amylalkohol (d. Gährung) $C_{10}H_{12}O_2$	—0,2	—0,2	+2,8	+19,5
Glycerin* $C_6H_8O_6$	—4,0 u. —2,4	—3,2	+1,51	+15,2

Aus diesen Ziffern ersieht man: Die verschiedenen Alkohole entwickeln bei der Verbindung mit Wasser eine von der Verbindung mit Schwefelsäure wenig abweichende Wärmemenge; auf die Reaction (III) bezogen differiren dieselben zwischen 14 und 19 Cal., d. h. wenig mehr als die Wärmemengen, welche bei der Verbindung derselben Säure mit mehreren analogen Basen frei werden. Gleichwohl beobachtet man eine allmälige Zunahme vom Methyl- bis zum Amylalkohol.

Für den Propyl- u. Isopropylalkohol, auf verdünnte Lösungen bezogen, weichen die Zahlen nur wenig ab, woraus folgt, dass Isomere dieser Art sich in ihren Reactionen nur durch sehr geringe thermische Differenzen unterscheiden, ein Umstand, welcher vorauszusehen war, da die Verschiedenheit der Constitution dieser Körper nur schwer zu präcisiren ist und, nach Allem zu schliessen, nur auf geringen Unterschieden in der molecularen Anordnung beruht. Die bei den parallelen Reactionen beobachteten Arbeiten, d. h. die Verluste an Energie der beiden isomeren Systeme müssen nahezu dieselben sein.

Die Wärme, welche bei der Verbindung verschiedener gelöster Alkohole mit verdünnter Schwefelsäure absorbirt wird, variirt von 0 bis —5°, d. h. sie ist wenig beträchtlich und zwar etwa von der Grösse wie bei der Bildung bestimmter Hydrate. Vf. wird darauf zurückkommen.

Die Wärmetönung der Alkohole bei der Einwirkung der Schwefelsäure ist von gleichem Zeichen u. derselben Grössenordnung wie die bei der analogen Einwirkung der Kohlenwasserstoffe, z. B. des Benzols und des flüssigen Toluols (—2,6 u. —1,4), woraus sich ergiebt, dass die Summe der Arbeiten, welche bei der Einwirkung mit verschiedenen organischen Verbindungen geleistet wird, nahezu dieselbe ist trotz der grossen Verschiedenheit in der Stabilität dieser zwei Arten von Körpern. Man erklärt sich diese Aehnlichkeit nach der Bemerkung des Vfs. aus dem fast gleichen Energieverluste, den die wasserfreie Schwefelsäure erleidet, mag sie sich nun mit

*Die Berechnung für das Glycerin wurde auf das Gewicht der neutralisirten Schwefelsäure basirt, ohne zu untersuchen, ob sich mehrere sauere Verbindungen gebildet hatten. Der Allylalkohol eignet sich zu diesen Untersuchungen nicht, da er durch Schwefelsäure sogleich geschwärzt u. unter Entwickelung von schwefliger Säure zerstört wird. Rohrzucker bietet dieselben Schwierigkeiten. Mit Mannit, Dulcit, Glykose etc. entstehen klebrige Verbindungen, welche man weder zu desaggregiren noch in dem kalten, Wasser des Calorimeters zu lösen vermag. Vf. giebt hier beiläufig nur die Lösungswärme dieser Körper in Wasser bei 13°:

$C_6H_4O_2$ (Allylalkohol des Glycerins) + 120 Thle. Wasser	+2,1
$C_6H_6O_2$ (Aceton) + 120 Thle. Wasser	+2,51

Man sieht, dass diese Flüssigkeiten bedeutende Wärmemengen bei der Verbindung m. Wasser entw.

$C_{12}H_{14}O_{12}$ (Mannit) + 50 Thle. Wasser bei 13°	—4,64
$C_{12}H_{14}O_{12}$ (Dulcit) + „ „	—5,94
$C_{12}H_{12}O_{12}$ (Wasserfreie Glykose) + 60 Thle. Wasser bei 9°	—2,25
$C_{12}H_{12}O_{12}, H_2O_2$ + 40 Thle. Wasser bei 9°	—3,93
$C_{12}H_{12}O_{12}$ (Milchzucker) + 50 Thle. Wasser bei 13°	—1,83
$C_{24}H_{22}O_{22}$ (Rohrzucker) + 25 Thle. Wasser bei 13°	—0,79

Wasser verbinden, um verdünnte Schwefelsäure zu geben oder mag sie auf Wasserstoff reagiren, um Wasser und gelöste schweflige Säure zu liefern. Die vorliegenden Versuche dienen jener Bemerkung als Stütze.

Vf. liess rauchende Schwefelsäure auf absoluten Alkohol einwirken und mass die dabei auftretende Wärmeentwickelung wie vorher. Darauf titrirte er die Gesammtmenge der neutralisirten Flüssigkeit, welche zwei isomeren Verbindungen entsprach: der Aethylschwefelsäure und der Isäthionsäure. Die totale Wärmetönung wurde —3,6 für SO_4H (verdünnt) gefunden, welche durch den Alkohol neutralisirt und in die beiden genannten Säuren verwandelt war. Um die relativen Mengen derselben zu bestimmen, wurde die verdünnte Lösung mit titrirtem Barytwasser gemischt und in einem zugeschmolzenen Kolben 24—28 Stunden lang auf 100° erhitzt. Unter diesen Umständen verwandelt sich die Aethylschwefelsäure in schwefels. Baryt, während die Isäthionsäure als Isäthionat gelöst bleibt. Man fand so, dass von der Gesammtmenge der neutralisirten Schwefelsäure 18 p. c. Aethylschwefelsäure und 82 p. c. Isäthionsäure waren. Hieraus ergiebt sich:

$C_4H_6O_2$ verd. + $2SO_4H$ verd. = $C_4H_6O_2.S_2O_6$ Isäthions. verd. absorbirt		—3,4
$C_4H_6O_2$ rein + $2SO_4H$ verd. = $C_4H_6O_2.S_2O_6$ „ „ „		—0,9
$C_4H_6O_2$ rein + $2SO_4H$ flüss. = $C_4H_6O_2.S_2O_6$ verd. + H_2O_2 fest		+16,0

Die Bildungswärme der Isäthionsäure ist daher nach dieser Rechnung nahezu dieselbe wie die der Aethylschwefelsäure. Der Verlust an Energie ist bei der Bildung beider Arten isomerer Schwefelsäurederivate der gleiche, mögen sie nun der Einwirkung des Wassers widerstehen oder davon gespalten werden.

Die Umwandlung der Aethylschwefelsäure in Isäthionsäure würde für verdünnte Flüssigkeiten ergeben: +1,3, d. h. eine sehr kleine Wärmemenge, eine Thatsache, die sich bei den meisten isomeren Körpern wiederholt, deren Function dieselbe ist.

Endlich kennt man nach Regnault die Verdampfungswärme von $C_4H_6O_2$ = 9,8; hiernach ist:

$C_4H_6O_2$ rein + S_2O_6 fest + Wasser = $C_4H_6O_2S_2O_6$ verdünnt	+36,4
$C_4H_6O_2$ Gas + S_2O_6 fest + Wasser = $C_4H_6O_2S_2O_6$ „	+46,2

Zahlen, welche den für das Benzol erhaltenen (+39,9 und +47,1) nahe kommen. Letztere entfernt sich dagegen von der Bildung der Isäthionsäure aus Aethylen:

C_4H_4 Gas + S_2O_6 fest + Wasser = $C_4H_6O_2S_2O_6$ verdünnt . +53,3.

Man kann hieraus weiter die Bildungswärme des Alkohols aus Wasser und Aethylen ableiten, was Vf. nächstens zu thun gedenkt. (C. r. **82**. 243.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Nachweis freier Mineralsäuren durch Colchicin; von F. A. Flückiger. Mohr (1874. 426) hat hervorgehoben, dass bei einzelnen Reactionen das Verhalten der unorganischen Säuren gänzlich abweicht von dem der organischen und dass solche Unterschiede benutzt werden können, um freie Mineralsäuren z. B. etwa im Essig, auch wohl im Citronensafte, nachzuweisen. Die Lösung dieses Problems könnte unter Umständen sogar theoretisches Interesse darbieten, wenn die Frage so liegt, dass entschieden werden soll, ob in einer sauren Flüssigkeit freie Mineralsäuren oder nur Salze von solchen vorhanden seien. Rhodankaliumlösung bewirkt in verdünnter Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd keine Veränderung, wohl aber tritt auf Zusatz sehr geringer Mengen von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure die blutrothe Farbe des Rhodaneisens auf, welche wieder leicht zum Verschwinden gebracht wird, wenn man etwas Acetat oder Oxalat zusetzt; die frei gewordene organische Säure wirkt also anders als die Mineralsäure, doch schliesst sich in dieser Hinsicht die Phosphorsäure den organischen Säuren an, indem sie die Bildung des Rhodaneisens verhindert, so gut als dieses bei Citronsäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure der Fall ist. Die zweite von Mohr besprochene Methode zur Nachweisung freier Mineralsäure beruht darauf, dass Jod aus Jodkaliumlösung gefällt wird, wenn die Eisenoxydverbindung einer anorganischen Säure (ein anorganisches Ferrisalz) zugegen ist. Wird z. B. verdünntes Eisenoxydacetat mit

Jodkalium versetzt, so scheidet sich kein Jod aus, wohl aber wenn die geringste Spur einer Mineralsäure vorhanden ist. Auch in dieser Hinsicht scheint der Unterschied zwischen anorganischen und organischen Säuren ein allgemeiner zu sein.

Diesen von Mohr gegebenen Beispielen reiht Vf. zunächst noch ein umgekehrtes Verhalten an und weist einen Fall nach, wo eine Reaction durch organische Säuren hervorgerufen, durch anorganische Säuren aber verhindert wird. Giebt man eine eben erst im Augenblicke des Bedarfes dargestellte Auflösung von oxydfreiem Eisenvitriol zu einer ebenfalls ganz frischen gesättigten Auflösung von Gallussäure in ausgekochtem erkalteten Wasser, so tritt keine Veränderung ein. Erst bei längerem Stehen an der Luft färbt sich das Gemisch allmälig in Folge der Oxydation violet. Wird diese aber ausgeschlossen, so bleibt die Flüssigkeit farblos, weil die Schwefelsäure des Vitriols hier gleich wirkt wie freie Schwefelsäure; freie Essigsäure jedoch vermag die Violetfärbung nicht zu verhindern. In der That nimmt das Gemisch sogleich eine violette Farbe an, wenn ihm z. B. essigsaures Natrium zugesetzt wird, u. durch eine geringe Menge Mineralsäure kann diese Färbung wieder zum Verschwinden gebracht werden. Stellt man also in angedeuteter Weise ein violettes Gemisch von Eisenvitriol, Gallussäure und Natriumacetat her, so wird es durch Essig nur dann entfärbt, wenn derselbe freie Mineralsäure enthält. Diese Thatsachen hebt Vf. nicht hervor, um die darauf zu gründende Nachweisung freier Säure, etwa im Essig, als besonders empfehlenswerth zu bezeichnen, sondern nur als merkwürdige Ergänzung der von Mohr beigebrachten Beobachtungen. Will man die Gallussäure-Reaction zur Bestätigung ebenfalls herbeiziehen, so muss immer berücksichtigt werden, dass die Lösungen von Eisenvitriol u. von Gallussäure nach dem Zusammengiessen nur einige Zeit farblos bleiben und nur wenn sie jeweilen im Augenblicke frisch bereitet worden sind. Dasselbe Verhalten wie die Gallussäure zeigen übrigens eine Menge Substanzen aus der Classe der Gerbsäuren und ihrer Derivate.

Zu noch viel auffallenderen bezüglichen Erscheinungen giebt jedoch das Colchicin Anlass. Um bequem die Reactionen dieses noch immer so wenig bekannten muthmasslichen Alkaloides vorführen zu können, pflegt Vf. einige wenige Gramme der Samen, ohne sie zu zerkleinern, mit gleich viel Weingeist, welchem er noch sein dreifaches Gewicht Wasser zusetzte, auszukochen und die Flüssigkeit bis zu Syrupconsistenz einzudampfen. Dieser Rückstand wird erwärmt und mit so viel absolutem Alkohol versetzt, dass ein reichlicher klebriger Absatz entsteht, von welchem nach einiger Ruhe der Alkohol klar abgezogen werden kann. Man verjagt den Alkohol und verdünnt wieder mit ungefähr so viel Wasser, als das Gewicht der Samen betragen hatte. Diese stark bittere saure Flüssigkeit enthält genug Colchicin, um die diesem Alkaloide zugeschriebenen Reactionen zu zeigen; einige derselben können sogar ziemlich deutlich ausgeführt werden; wenn man auch nur einen einzigen Samen in Arbeit genommen hatte. Wird die bräunliche Colchicinlösung so weit mit Wasser verdünnt, dass sie kaum mehr gefärbt erscheint, so wird sie in Berührung mit conc. Schwefelsäure oder mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. sehr stark und rein gelb. Lässt man auf die durch Colchicin gelb gefärbte Schwefelsäure einen Tropfen Salpetersäure fliessen, so umgiebt er sich bald mit blauvioletten Kreisen. Wird die Colchicinlösung mit einem Tröpfchen Salpetersäure stark concentrirt, dann ein Körnchen Aetznatron beigefügt, so nimmt die Flüssigkeit gelbrothe Färbung an. Diesen wohlbekannten (C.-Bl. 1865. 536) Reactionen ist von Johannson (Dragendorff, Werthbestimmung stark wirkender Droguen, 1874. 73) ferner die Wahrnehmung beigefügt worden, dass Jodkalium-Jodquecksilberlösung (50 Jodkalium und 13,5 Sublimat gelöst zu 1 Liter) in der durch Schwefelsäure angesäuerten Colchicinlösung einen Niederschlag hervorbringt. (Schluss folgt.)

Ueber einen Dynamit aus Nitroglycerin und Methylnitrat; von Ch. Girard. Wenn Nitroglycerin längere Zeit auf — 10° abgekühlt wird, so erstarrt es und besitzt nachher für sich oder mit absorbirenden Körpern gemischt eine bedeutend verminderte Explosivkraft. Man kann ein solches Product nur dadurch zur Explosion bringen, dass man es in einer sehr festen Umhüllung durch einen Zünder, welcher wenigstens 1 Grm. Knallquecksilber enthält, entzündet, oder indem man es mit einer gewissen Menge Nitroglycerin oder Dynamit mischt, welche bei einer Temperatur von 20—30° aufbewahrt waren; doch gelingt in letzterem Falle die Explosion nicht immer. Endlich sollen derartige Patronen aus gefrorenem Dynamit wieder ihre frühere Explosivkraft annehmen, wenn man sie eine Zeit lang auf 30—40° erwärmt. Allein diese Operation ist sehr gefährlich, da die Zeit der Erwärmung ziemlich lang sein muss. Um diese Uebelstände, welche die Anwendung des Dynamits während des Winters erschweren, zu umgehen, hat Vf. versucht, das Nitroglycerin mit solchen Stoffen zu mischen, welche für sich selbst explosionsfähig sind und das Gefrieren des ersteren verhindern. Als geeignet hierzu hat sich das Methylnitrat erwiesen. Man braucht das Nitroglycerin, bevor man es mit Kieselguhr vermischt, nur mit 10 p. c. Methylnitrat zu versetzen, um es dauernd flüssig zu erhalten und seine Erstarrung selbst bei — 10° zu verhindern. Allerdings ist das Methylnitrat leicht flüchtig, aber mit Nitroglycerin vermischt, verdampft es weit schwerer, und man muss die Mischung schon längere Zeit auf 80°, selbst auf 100° erwärmen, um das Nitrat vollständig zu verdampfen. Da man übrigens jetzt zur Erhaltung der Explosionskraft des Dynamits und zur Vermeidung von Explosionen Dynamitpatronen nicht mehr in Papier-, sondern in Metallhüllen herzustellen beginnt, welche sich fest verschliessen lassen, so wird auf diese Weise eine nachtheilige Veränderung eines mit Methylnitrat gemischten Dynamits nicht stattfinden können. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 106.)

Forensischer Nachweis von Cyankalium; von JACQUEMIN. Wie leicht es im All gemeinen ist, eine vorgefallene Vergiftung durch Cyankalium dadurch zu constatiren, dass man das Vorhandensein von Cyan überhaupt nachweist, so ist doch auf der anderen Seite die Frage nicht immer leicht zu entscheiden, ob das Cyan in Form von freier Blausäure und Cyankalium in den Körper gebracht wurde, oder etwa als eines der nicht toxischen Doppelcyanüre, wie Ferrocyankalium etc. Zur Lösung dieses Zweifels empfiehlt Vf., einen Theil des Breies der organischen Substanzen mit reinem Natriumcarbonat zu neutralisiren, die Masse in einem Glaskolben im Wasserbade auf etwa 50° zu erhitzen und dann einen langsamen Strom von Kohlensäure durchzuleiten. Ferrocyanverbindungen werden durch die Kohlensäure nicht angegriffen, wohl aber das Cyankalium, wobei Blausäure frei wird und mit der überschüssigen Kohlensäure durch ein Röhrensystem entweicht, in welchem ein mit destillirtem Wasser gefüllter Kugelapparat und ein zweiter ähnlicher passirt werden muss, worin sich eine verdünnte angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silber befindet. Man wird also die Hauptmenge der Blausäure, welche jetzt nicht von einem Doppelcyanüre, sondern nur von Cyankalium oder freier Blausäure herrühren kann, in dem destillirten Wasser gelöst in Händen haben, während etwa unabsorbirt weiter gegangene Spuren in der Silberlösung sich als Cyansilber niederschlagen. (Ann. Chim. Phys. [5] **4**. 135; Arch. Pharm. [3] **8**. 170.)

Darstellung von Anthrachinon und Alizarin; von F. BAYER, F. WESKOTT und A. SILLER. (Engl. Pat. durch C. RUMPFF vom 15. Juni 1874.) Reines Anthracen wird mit Braunstein — etwa 4—5 Theile des letzteren auf 1 Theil des ersteren — der Destillation unterworfen. Das bei diesem Vorgange entstandene Anthrachinon wird, unter Anwendung von Hitze, in Nordhäuser Schwefelsäure gelöst; die Lösung mit Kreide neutralisirt; der Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen; die Lösung von anthrachinondischwefelsaurem Kalk mit Soda vermengt; das gebildete in Lösung bleibende Natronsalz vom kohlensauren Kalk durch Absetzenlassen und Decantiren getrennt; die Natronsalzlösung unter Zusatz von Aetznatron zur Trockene eingedampft, und der Rückstand bis zu dem Punkte geschmolzen, wo eine Probe in Wasser gelöst blauviolet erscheint. Man löst, nachdem dieses Stadium erreicht worden, die Masse in Wasser und scheidet aus der Lösung mittels irgend einer Säure das Alizarin ab. (Ber. Chem. Ges. **9**. 206.)

Reinigung käuflichen Chinoidins; von J. E. DE VRY. (Engl. Pat. durch W. H. M. BLEWS vom 1. Mai 1874.) Die Reinigung erfolgt durch unterschwefligs. Natron. 324 Thle. käuflichen Chinoidins werden in 1670 Thln. verdünnter Schwefelsäure (50 Schwefelsäure, Rest Wasser) gelöst, die Lösung erhitzt, mit Aetznatron übersättigt u. mit unterschwefligsaurem Natron versetzt (1—6 Thle. davon auf 3 Thle. Chinoidin). Der hierdurch entstehende Niederschlag wird nach dem Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit heissem Wasser gewaschen, die Waschwässer der Mutterlauge zugefügt, die Flüssigkeit erhitzt und mit einem Ueberschusse von Aetznatron versetzt, wodurch das gereinigte Alkaloid als weiche gelbe klebrige Substanz zu Boden fällt. Man wäscht dasselbe aus, löst es in verdünnter Schwefelsäure und bringt diese Lösung bei 100° zur Trockene. (Ber. Chem. Ges. **9**. 199.)

Technische Notizen.

Eine silberreiche Legirung stellt man nach A. PARKES (engl. Pat. vom 13. Juni 1874) dar aus 70 Kupfer, 30 Mangan und 20—35 Zink. Dieselbe lässt sich bei Rothgluth walzen und hämmern. Hat man die zu bereitende Legirung keiner hohen Temperatur auszusetzen, so wird folgende Mischung vorgeschlagen: 49 Kupfer, 21 Mangan, 5—10 Eisen und 5—10 Zink. Das Loth für diese Legirungen besteht aus 7 Kupfer, 8 Mangan und 1—2 Silber. (Ber. Chem. Ges. **9**. 205.)

Künstliches Leder, von T. THOMSEN. (Engl. Pat. vom 30. Juni 1874.) Man erhitzt ein Gemenge von 16 Thln. Leim, 16 Wasser, 4 Rapsöl, 8 Glycerin, 18 gekochtem Leinöl, bläst atmosphärische Luft durch die geschmolzene Masse, um das Leinöl zu oxydiren und das Wasser so viel als möglich auszutreiben, streicht dann die Masse auf Papier oder Leinwand auf, lässt an der Luft kühlen und trocknen und taucht schliesslich in Gerbsäurelösung. Vor dem Trockenwerden presst man, wenn es gewünscht wird, Ornamente und dergl. auf die Composition. (Ber. Chem. Ges. **9**. 208.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 14. **Chemisches** 5. April 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber natürliche Chlorophyllmodificationen und die Farbstoffe der Florideen, von PRINGSHEIM.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Winkelmann, Ueber die *Wärmeleitung der Gase*. (Pogg. Ann. **156**. 497.)

E. Edlund, Erwiderung auf zwei gegen die *unitarische Theorie der Elektricität* gemachte Einwürfe. (Pogg. Ann. **156**. 590.)

W. Holtz, Ueber die *polarelektrische Attraction suspendirter Theilchen in Flüssigkeiten* über eine neue Art *elektrischer Figuren* und über ein merkwürdiges *Rotationsphänomen*. (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 490.)

R. Budde, Notiz über das Verhalten der *Elektricität in Elektrolyten*. (Pogg. Ann. **156**. 618.)

A. Kleiner, Ueber den *Einfluss von Isolatoren auf elektrodynamische Fernwirkungen*. (Pogg. Ann. **156**. 564.)

F. Kohlrausch, Ueber *Thermoelektricität*, *Wärme- und Elektricitätsleitung*. (Pogg. Ann. **156**. 601.)

E. Mach und **J. Merten**, Bemerkungen über die *Aenderung der Lichtgeschwindigkeit* im Quarz durch Druck. (Pogg. Ann. **156**. 639.)

E. Lommel, Elementare Behandlung einiger *optischen Probleme*. (Pogg. Ann. **156**. 578.)

W. Gibbs, Ueber eine *neue galvanische Batterie* ohne schädliche Dämpfe. Vf. benutzt seit einigen Jahren eine veränderte Bunsen'sche Batterie, in der die Salpetersäure durch eine Lösung von Kaliumdichromat in Salpetersäure ersetzt ist. In dieser Batterie wird die entstehende N_2O_3 durch das Dichromat in dem Maasse wie sie entsteht zu Salpetersäure oxydirt, so dass keine rothen Dämpfe wahrzunehmen sind. S. P. SHARPLES fand die elektromotorische Kraft dieses Elementes gleich der des Bunsen'schen, und ist das Nichtentstehen saurer Dämpfe ein wesentlicher Vortheil für Laboratorien. Kürzlich stellte Vf. eine andere Veränderung des Bunsen'schen Elementes her. Die Kohle befindet sich hier in einer conc. Lösung von Ammoniumnitrat in Salpetersäure. In diesem Falle lässt sich die Reaction durch folgende zwei Gleichungen ausdrücken:

$$2NO_2H + 4H = N_2O_3 + 3H_2O$$
$$2NH_3NO_3H + N_2O_3 = 2NO_3H + 4N + 3H_2O.$$

Man sieht hieraus, wie sich die Salpetersäure in dem Maasse, wie sie durch den nascenten Wasserstoff zerlegt wird, zurückbildet. Eine nach diesen Vorschriften hergestellte Batterie ist vollkommen frei von salpetrigen Dämpfen und die Lösung ist lange Zeit brauchbar. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 löst das Mehrfache ihres eigenen Gewichtes an Ammoniumnitrat auf und wird allmälig dickflüssig. B. O. PEIRCE hat die elektrische Kraft u. Spannung des neuen Elementes bestimmt und beide wie bei einer gewöhnlichen Bunsen'schen Batterie gefunden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 186.)

Ritchie's *Inductionsspulen*. Vf. stellt solche Inductionsspulen her, bei denen der secundäre Draht eine mehr als 20 Mal so grosse Länge hat als bei den bisherigen. Ein für das

Stevens Instit. of Technol. in Hoboken, N. J., angefertigter Apparat hatte eine primäre Spule aus 195 Fuss (59,4 Mtr.) Draht, Nr. 6, eine secundäre, aus einem über 50 Meilen (80,5 Kmtr.) langen Drahte Nr. 36. Der Kern besteht aus einem Bündel aus Eisendrähten Nr. 20, mit geölter Seide und Leinwand umwickelt. Mit drei grossen, mit doppeltchromsaurem Kali gefüllten Elementen giebt diese Spule 21 Zoll (523 Mmtr.) lange Funken, welche ein 3 Zoll (76 Mmtr.) dickes massives Glas durchschlagen. (Pol. Journ. **219**. 368.)

W. Holtz, Weitere Versuche zur Verbesserung der einfachen *Influenzmaschine*. (Pogg. Ann. **156**. 627.)

2. Allgemeine Chemie.

E. Reichardt, Die *neuen Formeln der organischen Chemie*. (Arch. Pharm. [3] **8**. 1.)

A. Horstmann, *Berichtigung*. Kürzlich hat J. V. Janovsky (S. 145) auf mathematischem Wege entwickelt, dass die *Valenz eines Elementes* nicht variabel sein könne. Vf. macht dagegen bemerklich, dass der Beweis nicht stichhaltig ist, dass das elektrochemische Aequivalent nicht wie J. behauptet constant ist. Mit anderen Worten, ein elektrischer Strom von bestimmter Stärke scheidet nicht immer aus allen Verbindungen eines Elementes die gleiche Menge desselben aus. Aus Kupfer- und Quecksilberchlorür z. B. wird doppelt so viel Kupfer, resp. Quecksilber ausgeschieden als aus den Chloriden dieser Metalle. (Ber. Chem. Ges. **9**. 127.)

Al. Naumann, Zur *Wärmecapacität einatomiger Gase*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 17.)

J. Thomsen, Ueber die *Lösungswärme der Niederschläge und anderer schwer löslicher Körper*. In seiner Abhandlung über diesen Gegenstand (S. 73) hat Berthelot wesentlich 4 Methoden beschrieben, die zur Bestimmung schwer löslicher Körper benutzt werden können. Eben diese 4 Methoden hat auch Vf. bei seinen früher publicirten Arbeiten benutzt. Er weist darauf hin und bespricht den Werth der Methoden, sowie die von Berthelot erhaltenen Resultate. (Ber. Chem. Ges. **9**. 268.)

Aug. Vogel, *Vorlesungsversuche mit Schiessbaumwolle*. Der Nachweis, dass in den gasförmigen Verbrennungsproducten der Schiessbaumwolle sich Salpetersäure und salpetrige Säure befinden, kann durch einige sehr einfache Versuche in anschaulicher Weise geliefert werden. In ein geräumiges Versuchsglas, welches gegen unten spitz zuläuft, bringt man ein Stück Schiessbaumwolle, entzündet es und deckt möglichst schnell eine Glasplatte darüber. Der innere Raum des Glases erfüllt sich sogleich mit den charakteristischen gelbrothen Dämpfen der salpetrigen Säure. Schiessbaumwolle auf einem feuchten Lackmuspapiere entzündet, färbt dasselbe stark roth. Ebenso entsteht eine Röthung der Lackmustinctur, wenn man in einem Becherglase, auf dessen Boden sich Lackmustinctur befindet, Schiessbaumwolle abbrennen lässt. Auf feuchtem Jodkaliumkleister entzündete Schiessbaumwolle hinterlässt tief dunkelblaue Flecken. Auch die charakteristische Reaction der Salpetersäure auf Brucin kann hervorgebracht werden. Man lässt in einem Kelchglase, dessen spitz zulaufender Boden etwas Wasser enthält, einige Flocken Schiessbaumwolle verbrennen und bedeckt das Kelchglas mit einer Glasplatte. Das auf dem Boden befindliche Wasser reagirt stark sauer und zeigt sehr deutlich rothe Färbung, wenn man einige Tropfen desselben auf einem Uhrglase mit Brucinschwefelsäure zusammenbringt. Um die Salpetersäurereaction auf Indigo wahrnehmen zu können, ist es nöthig, mehrmals Stücke Schiessbaumwolle über einer verdünnten Indigolösung abbrennen zu lassen. Nach einigem Stehen verschwindet die blaue Farbe. (N. Rep. für Pharm. **24**. 723.)

3. Anorganische Chemie.

Gianetti und **Volta,** Ueber *Darstellung von Ozon* durch Elektricität mittels der Holtz'schen Elektrisirmaschine. Der Apparat der Vff. besteht aus einer etwa 2 Centimtr. langen, innen mit Stanniol belegten Glasröhre, welche in eine gleich lange, $2^1/_2$ Centimtr. weite, aussen mit Staniol belegte Röhre eingesetzt ist. Der Sauerstoff durchströmt den ringförmigen Zwischenraum möglichst vollständig dadurch, dass Ein- und Austrittsröhre sich an nicht entsprechenden Stellen befinden. Je langsamer der Gasstrom und je niedriger die Temperatur, um so mehr Ozon wird erzeugt. Zwischen 5 und 10° und bei Durchgang von $^1/_3$ Liter per Stunde, wurde unter Benutzung einer Holtz'schen Maschine ein Maximum von etwa 40 Milligrm. Ozon per Liter Sauerstoff erzielt, während unter gleichen Umständen bei Anwendung einer Ruhmkorff'schen Inductionsspirale nur etwa $^1/_3$ dieser Menge erhalten wurde. Die Vff. betrachten die Holtz'sche Maschine als den besten und auch im Grossen ökonomischsten Apparat zur Ozonerzeugung. Sie bestätigen eine Beobachtung von Wright bezüglich der raschen Zerstörung der Kautschukröhren in Folge der Bildung reicher Mengen von Schwefelsäure. (Gazz. chim. **5**. 439; Ber. Chem. Ges. **9**. 84.)

R. Weber, Ueber eine neue *Sauerstoffverbindung des Schwefels* und ein derselben analoges *Selen-Substitutionsproduct*. (Pogg. Ann. **156**. 531.)

P. Marquart, Bemerkungen zu Friedburg's Mittheilung „über *Schwefelkohlenstoff*".

Es handelt sich um eine Mittheilung F's., wonach die Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Salpetersäure eine feste braune Substanz entstehe, die eine rosa bis violette Färbung des Schwefelkohlenstoffes verursacht. Vf. zeigt, dass dieselbe von einer Verunreinigung der Salpetersäure durch Jod herrührt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 127.)

L. H. Friedburg bestätigt dies. (Ber. Chem. Ges. **9**. 128.)

P. Schützenberger, Ueber die *Krystalle*, welche man beim *Erhitzen von Schwefelkohlenstoff* mit Wasser unter Druck erhält. Diese Krystalle entwickeln nach Schlagdenhauffen bei 130° Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff. Nach dem Vf. scheinen sie aus einer unbeständigen Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zu bestehen. Diese Ansicht findet darin ihre Bestätigung, dass man ganz ähnliche Krystalle erhält, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoff, der mit Schwefelkohlenstoffdämpfen gesättigt ist, durch eine auf —25° abgekühlte Röhre leitet. Weitere Untersuchungen scheinen zur Entscheidung der Frage nöthig. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 146.)

L. Pesci, Darstellung von reinem *Kaliumdicarbonat*. Man löst durch Alkohol gereinigtes Kalihydrat in 80grädigem Weingeiste, leitet Kohlensäure ein und wäscht das sich abscheidende Salz mit Alkohol. Chlorüre und Nitrate bleiben im Alkohol zurück. (Gazz. chim. **5**. 422; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

W. Gibbs, Ueber *Cobaltammoniumverbindungen*. Vf. hat jetzt das Studium dieser Verbindungen abgeschlossen und darüber eine umfassende Mittheilung gemacht. Dieselbe findet sich in den Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sc. **10**. u. **11**. In unserer Quelle sind die neuen oder doch wenig bekannten Verbindungen aus der Xanthocobalt-, Purpureo-, Roseocobalt- und Luteocobaltreihe zusammengestellt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 187.)

4. Organische Chemie.

Em. Fischer, Ueber die *Hydrazinverbindungen der Fettreihe*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 111.)

A. Christomanos, Ueber *Diacetyl*. Wird Acetylchlorür der Elektrolyse unterworfen, so dass die positive Elektrode aus Natrium besteht, so bildet sich eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche Vf. für Diacetyl hält. (Gazz. chim. **5**. 403; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

M. Fileti, Ueber *Acetylcyanür*. Bei der Darstellung von Acetylcyanür aus Chloracetyl und Cyansilber hat Vf. ein weisses, aus Alkohol unzersetzt krystallisirendes Nebenproduct erhalten, welches bei 120° schmilzt und sich namentlich in den gegen 200° übergehenden Antheilen des Destillates, sowie auch im Destillationsrückstande vorfindet. Die Substanz ist noch nicht näher untersucht; mit dem von Hübner beschriebenen Isomeren des Acetylcyanürs (Schmelzp. 69°, Sdp. 170°) ist sie nicht identisch. (Gazz. chim. **5**. 391; Ber. Chem. Ges. **9**. 82.)

J. Habermann, Zur Kenntniss der *Glutaminsäure*. Man kennt bis jetzt zwei Gewinnungsweisen dieser ihrer empirischen Formel nach mit der Asparaginsäure homologen Säure. Man erhält sie als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper (Ritthausen; Hlasiwetz und Habermann) und findet sie in den Melassen des Rübenzuckers (Scheibler). Aus der ersteren Quelle besass Vf. eine Quantität dieser Säure, mit der er die im Folgenden beschriebenen Präparate dargestellt hat. Von den Salzen sind bereits durch Ritthausen bekannt: Das Bariumsalz, $C_5H_8NO_4Ba'$, das Kupfersalz, $C_{10}H_8CuNO_8,Cu$, das Silbersalz, $C_5H_8NO_4Ag$. Nach der Zusammensetzung dieser Salze hält Ritthausen die Glutaminsäure für einbasisch. Sie ist indess auch im Stande, 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzen zu lassen, u. wenn sie vielleicht auch nicht 2-basisch ist, so ist sie doch mindestens 2-atomig. Zu den einbasischen Salzen gehören noch das *Calciumsalz* $C_5H_8NO_4Ca'$, das *Natriumsalz* $C_5H_8NO_4Na'$. Das *Ammoniumsalz* dagegen $C_5H_7NO_4(NH_4)_2$ ist zweibasisch; es wird aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung Glutaminsäure im Vacuum über Schwefelsäure als wawellitartige, halbkugelförmige glänzende Krystallaggregate erhalten. In der Wärme giebt es Ammoniak und verwandelt sich nach andauerndem Trocken bei 110—115° in das einbasische Salz $C_5H_8NO_4(NH_4)$. Das Silbersalz, $C_5H_7NO_4Ag_2$ ist ebenfalls zweibasisch und wird erhalten durch Versetzen einer nicht zu sehr verdünnten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat in Form eines weissen sandigen Niederschlages. Das zweibasische *Bariumsalz*, $C_5H_7NO_4Ba'' + 6H_2O$, ist das schönste und am leichtesten krystallisirt zu erhaltende zweibasische Salz der Säure. Sättigt man dieselbe mit Barytwasser blos bis zur schwach alkalischen Reaction, so bleibt beim Verdunsten nur eine gummiartige Masse von etwas veränderlichem Baryumgehalt. Vermischt man jedoch eine kalt gesättigte Lösung von Glutaminsäure mit titrirtem Barytwasser, so dass auf ein Molekül der Säure ein Atom Baryum kommt, und lässt sie über Schwefelsäure stehen, so schiessen sehr bald wawellitartige, aus kleinen Nadeln bestehende Gruppen dieses Salze sso reichlich an, dass in den Mutterlaugen nur sehr wenig gelöst bleibt. *Imid der Glutaminsäure* (Glutimid). — Erhitzt man eines der glutaminsauren Ammoniumsalze in Partienvon 5 bis 10 Grm. in einer Retorte vier bis fünf Stunden lang auf 185—190° C., so erhält man zuletzt unter Wasserverlust einen schwachbraun gefärbten Syrup, der beim Erkalten gummiartig erstarrt und dessen Lösung in heissem Wasser sich mit Thierkohle leicht und vollständi

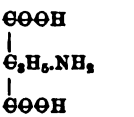
entfärben lässt. Nach dieser Reinigung bilden sich in der wieder eingedampften Flüssigkeit sehr schöne, gut ausgebildete, solide, oft mehr als einen halben Zoll lange, farblose, glasglänzende Nadeln von schwach kühlendem Geschmacke, wenig löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Die Krystallform ist nach Dittscheiner schiefprismatisch, die Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_3$ und die Entstehung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_5H_8NO_4NH_4 = C_5H_8N_2O_3 + 2H_2O.$$

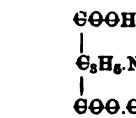
Grimaux hat kürzlich (1875. 372) mitgetheilt, dass er durch die Einwirkung des Harnstoffes auf Asparagin das Amid einer Malylureidsäure erhalten hat. Die Glutaminsäure liefert, wenn man sie mit Harnstoff bei 125° zusammenschmilzt und bei dieser Temperatur bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhält, nur Glutimid, welches aus der Lösung der Masse ziemlich leicht krystallisirt:

$$C_5H_9NO_4 + CON_2H_4 = C_5H_8N_2O_3 + CO_2 + NH_3 + H_2O.$$

Salzsaures Glutimid bildet sich beim Auflösen des Glutimids in warmer conc. Salzsäure. In der erkalteten Flüssigkeit entstehen dann glänzende Nadeln, welche der Formel $C_5H_8N_2O_3 + HCl$ entsprechen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich; für sich erhitzt zersetzt sie sich schnell unter Schwärzung. — *Glutimidsilber* wird erhalten, wenn man Glutimid in Weingeist von 50 p. c. löst und dieser Lösung eine ammoniakalische Silberlösung zusetzt, wobei sich nach einiger Zeit kleine körnige Krystalle abscheiden, die im Lichte bald grau werden. Die Analyse ergab einen der Formel $C_5H_7N_2O_3Ag$ entsprechenden Silbergehalt, und entspricht sonach die Verbindung ihrer Zusammensetzung nach dem Succinimidäther. — *Glutaminsaures Aethyl.* Vf. suchte diesen Aether zunächst darzustellen, um durch dessen Umsetzung mit Ammoniak zu einem dem Asparagin homologen Glutamin zu gelangen, und hielt sich dabei Anfangs an die Vorschrift von Schaal (1871. 131), nach welcher dieser Chemiker künstliches Asparagin erhalten zu haben angiebt. Es ist dem Vf. indess nicht gelungen, nach diesem Verfahren den entsprechenden Glutaminsäureäther in bemerkenswerther Menge zu erhalten. Als er das durch Absättigen von Glutaminsäure mit kohlensaurem Silberoxyd erhaltene einbasische Silbersalz im fein geriebenen Zustande mit Jodäthyl in einer Röhre bei der Temperatur des Wasserbades zersetzte, den Röhreninhalt mit schwachem Weingeist auszog und vom rückständigen Jodsilber filtrirte, schieden sich beim Eindampfen des klaren Filtrates stets neue Mengen Jodsilber aus, u. als schliesslich das Ganze bis zur vollständigen Trockene eingedampft und der Rückstand neuerlich extrahirt wurde, entstand nach dem Einengen der filtrirten Lösung eine farblose Krystallisation, die sich schon nach ihrem Aussehen als Glutaminsäure erwies. Die Analyse ergab genau die dieser Verbindung entsprechenden Zahlen. Aus der Mutterlauge endlich wurde eine für die Verbrennung nicht ausreichende Menge kleiner glänzender Krystallschüppchen erhalten, welche grosse Aehnlichkeit zeigten mit dem glutaminsauren Aethyl, das Vf. nach dem von Heintz (1858. 666) für die Darstellung von zuckersaurem Aethyl benutzten Verfahren dargestellt hat. Nach dieser letzten Methode erhält man zunächst einen farblosen Syrup, der wohl eine Verbindung des Aethers mit Salzsäure repräsentirt. Behandelt man eine verdünnte, siedendheisse Lösung desselben mit Silberoxyd und das Filtrat rasch mit Schwefelwasserstoff, so scheiden sich beim Eindampfen der vom Schwefelsilber durch Filtration getrennten Flüssigkeit farblose seideglänzende Krystallschuppen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 50 p. c. gereinigt, bei der Analyse Zahlen geben, die der Formel $C_5H_8NO_4C_2H_5$ entsprechen. Die Verbindung ist, wenn die Glutaminsäure als homolog der Asparaginsäure aufgefasst wird, die Aethersäure derselben:

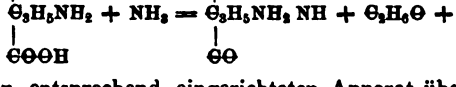


Glutaminsäure



Aethylglutaminsäure.

Sie ist von schwach saurer Reaction, schmilzt bei 164—165°, ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem absolutem Alkohol, leicht löslich in Weingeist von 50—60 p. c. Sie wird von kaltem Wasser nur allmälig benetzt, dann aber leicht gelöst. Sie ist unlöslich in Aether u. Aetheralkohol. Als diese Aethylglutaminsäure mit weingeistiger Ammoniaklösung in verschlossenen Röhren bei 140—150° erhitzt wurde, entstand indessen nicht das gesuchte Glutamin, sondern wieder nur Glutimid, welches beim Abdampfen der Flüssigkeit erhalten wurde. Der Vorgang war also im Sinne der nachstehenden Gleichung verlaufen:



Leitet man in einen entsprechend eingerichteten Apparat über schmelzende Glutaminsäure trockenes salzsaures Gas, so findet man in den über alkalischem Wasser aufgefangenen, ziemlich reichlich sich entwickelnden Gasen neben wenig Kohlendioxyd viel Kohlenoxyd.

Die Bildung von Chlormethyl konnte nicht beobachtet werden. In dem braun gewordenen Rückstande liess sich wieder neben anderen nicht weiter unterscheidbaren Zersetzungsproducten etwas Glutimid auffinden. (Ann. Chem. **179**. 248.)

D. Amato, Ueber einige *Reactionen des Chlorals*. Das Chloral wird durch Jodkalium in Kohlensäure und Chloroform gespalten, ohne dass sich Jodal bildet. Mit Jodsäure in geschlossener Röhre auf 100—120° erhitzt giebt das Chloral noch Jodtrichlorid. Letzteres bildet sich aus Chloroform und Jodsäure erst gegen 200°. (Gazz. Chim. **5**. 427; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

E. J. Maumené, Ueber die *Elemente des Invertzuckers* und deren Gegenwart in den käuflichen Zuckern. (C. r. **82**. 336.)

A. Girard und **Laborde** machen hierzu eine Bemerkung. (C. r. **82**. 417.)

Ant. Fleischer, Ueber einige *Doppelsalze des Rhodanammoniums*. Quecksilberammoniumrhodanid $4Hg(H_3N\Theta NS)_2$; Quecksilberoxyrhodanid $Hg_4\Theta_2N_2S_2\Theta_2$; Rhodanquecksilber-Rhodanammonium, $Hg\Theta_3N_2S_2 + 2NH_4\Theta NS$; Rhodansilber-Rhodanammonium, $AgCNS + NH_4\Theta NS$; Zinkammoniumrhodamid, $Zn(H_3N\Theta NS)_2$. (Ann. Chem. **179**. 225.)

Paterno u. **Spica**, Ueber *Benzylharnstoff* u. *Benzylsulphoharnstoff*. Ersterer wurde durch Kochen einer Lösung von salzsaurem Benzylamin mit Kaliumcyanat erhalten. Aus salzs. Dibenzylamin und Kaliumcyanat wurde *Isodibenzylharnstoff* $\Theta\Theta\begin{cases}N(\Theta_7H_7)_2\\NH_2\end{cases}$ in dicken Prismen gewonnen, welche sich leicht in heissem Wasser lösen u. bei 124—125° schmelzen; der früher mit Chlorbenzyl erhaltene Dibenzylharnstoff $\Theta\Theta\begin{cases}NH(\Theta_7H_7)\\NH(\Theta_7H_7)\end{cases}$ schmilzt bei 166 bis 167°. — Mittels salzs. Benzylamins und Kaliumsulphocyanats dargestellter Benzylsulphoharnstoff ist in Wasser sehr löslich und schmilzt bei 101° Der dem bekannten, bei 114° schmelzenden Dibenzylsulphoharnstoff, $\Theta S\begin{cases}NH.\Theta_7H_7\\NH\Theta_7H_7\end{cases}$, isomere *Isodibenzylsulphoharnstoff*, $\Theta S\begin{cases}NH(\Theta_7H_7)_2\\NH_2\end{cases}$, wurde aus salzs. Dibenzylamin und Kaliumsulphocyanat in bei 156—157° schmelzenden, langen Nadeln erhalten, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. (Gazz. Chim. **5**. 388; Ber. Chem. Ges. **9**. 81.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves**, Einwirkung von *Chlor auf Pyrogallol*. (Ann. Chem. **179**. 235; C.-Bl. 1875. 548.)

W. J. Lewis, Krystallographische Eigenschaften des *Mairogallols*. (Ann. Chem. **179**. 244.)

P. Spica, Ueber die *Einwirkung von gasförmigem und festem Chlorcyan auf Cuminalkohol*. Das gasförmige Chlorcyan giebt nach der Gleichung

$$2(\Theta_{10}H_{12}.\Theta H) + \Theta NCl = \Theta_{10}H_{12}Cl + \Theta\Theta\begin{cases}NH_2\\\Theta.\Theta_{10}H_{12}\end{cases}$$

seideglänzende feine Prismen von *Cumylcarbamat*, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, über 200° unzersetzt flüchtig sind und bei 88—89° schmelzen. — Festes Chlorcyan scheint bei 180° in ähnlicher Weise einzuwirken. (Gazz. Chim. **5**. 394; Ber. Chem. Ges. **9**. 82.)

Paterno und **Fileti**, Ueber die beiden *isomeren Amidocuminsäuren*. Die bei 104,4° schmelzenden Krystalle (1874. 262) konnten bei Wiederholung der Versuche nicht wiedererhalten werden. Die grossen Krystalle des betreffenden Körpers waren nach einiger Zeit trübe geworden und zeigten sich in Schuppen der bei 129° schmelzenden Säure zerfallen. (Gazz. Chim. **5**. 383; Ber. Chem. Ges. **9**. 81.)

Paterno und **Fileti**, Einwirkung des *Lichtes auf Nitrocuminsäure*. Nitrocuminsäure in Benzol gelöst giebt am Lichte eine rothe amorphe Substanz saurer Natur, deren Zusammensetzung bei verschiedenen Präparaten nicht ganz übereinstimmend war, aber derjenigen der Nitrosäure nahe steht. (Gazz. Chim. **5**. 385; Ber. Chem. Ges. **9**. 81.)

H. Schmid und **E. Noelting**, Ueber *Dinitrosulphobenzid*. Substituirte Sulphobenzide sind dargestellt worden durch directe Substitution der Wasserstoffatome im Sulphobenzid oder durch Einwirkung von $S\Theta_2$ auf substituirte Benzole. Letztere Methode ist noch nicht oft angewendet worden (Phenol und $S\Theta_2$ liefert Dioxysulphobenzid; Brombenzol und $S\Theta_2$ Dibromsulphobenzid etc.). Die Vff. versuchten nun Dinitrosulphobenzid aus $\Theta_6H_5N\Theta_2$ und $S\Theta_2$ darzustellen. Sie erhielten ein in silberglänzenden Schüppchen krystallisirendes Product und verglichen diesen Körper mit dem Dinitrosulphobenzid, welches nach Gerickе durch directe Nitration von $(\Theta_6H_5)_2S\Theta_2$ erhalten wird. Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse (Unlöslichkeit in Wasser, Schwerlöslichkeit in Alkohol u. Leichtlöslichkeit in heissem Eisessig), Schmelzpunkt (gegen 197°) waren bei beiden Producten dieselben. Zur weiteren Identificirung wurden die auf den zwei angedeuteten verschiedenen Wegen erhaltenen Nitroverbindungen in die Amidoproducte übergeführt (durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammon). Auch diese stimmen in ihren Eigenschaften überein; sie bilden kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche Nädelchen, welche bei 168° schmelzen. Eine mit den

beiden Producten noch vorzunehmende Analyse wird den endgültigen Beweis der Identität dieser nach den erwähnten verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen liefern. (Ber. Chem. Ges. **9**. 79.)

P. Claesson, Ueber die *Mercaptide* und einige *Aethylsulphüre*. Wenn man Mercaptan bereitet, so erhält man oft Krystalle einer Verbindung von Mercaptan mit Wasser, für welche Müller die Formel $C_2H_5SH + 24H_2O$ giebt. Nach dem Vf. enthält das Hydrat 18 Mol. H_2O. *Natriummercaptid*, C_2H_5SNa, entsteht mit Leichtigkeit, wenn man Natrium in grossen Stücken in einem wasser- und alkoholfreien Gemenge von Mercaptan und Aether löst oder wenn man Natriumalkoholat auf Mercaptan einwirken lässt, nach $C_2H_5ONa + C_2H_6S = C_2H_5SNa + C_2H_6O$. Das Natriummercaptid ist nicht krystallinisch. Es löst sich in Wasser unter Entwickelung von Wärme, ist löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen haben eine stark alkalische Reaction. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. In trockener Luft aber bedeckt es sich mit einem weissen Pulver von kohlens. Natrium. Es lässt sich in geschlossenen Röhren unverändert auf 200° erhitzen. In einem Strome von Kohlensäure und wasserfreier Luft auf 100—120° erhitzt erhält man einen in Wasser löslichen Körper. Fügt man der Lösung salpeters. Baryt hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Bariumsulphit und -hyposulphit. Die filtrirte Lösung giebt mit Kohlensäure einen geringen Niederschlag von kohlens. Barium. Durch Verdampfen im Vacuum bleibt eine klebrige Masse, welche Krystalle von salpeters. Natron einschliesst und deren kalte alkoholische Lösung bei freiwilliger Verdunstung eine weisse sehr hygroskopische Masse von der Zusammensetzung $C_2H_5SO_2Na$ ist. — *Phosphormercaptid*, $P(C_2H_5S)_3$ entsteht durch Einwirkung von Mercaptan auf Trichlorphosphor, ist ein farbloses schweres Oel von sehr unangenehmem Geruche, nicht destillirbar u. zersetzt sich in der Wärme in Phosphor und Zweifach-Schwefeläthyl. — *Arsenmercaptid*, $As(C_2H_5S)_3$, entsteht durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Arsentrichlorid, ist ein schweres farbloses Oel von unangenehmem Geruche, oxydirt sich an der Luft unter Entstehung von krystallisirter arseniger Säure, zersetzt sich in der Wärme in Zweifach-Schwefeläther und metallisches Arsen. — *Antimonmercaptid*. Mercaptan u. Antimontrichlorid vereinigen sich zu einem Oele von der Formel $SbCl_3 + C_2H_6S$. Dasselbe wird bei —40° klebrig, zersetzt sich bei 140° unter Entwickelung von Mercaptandämpfen und Chlorwasserstoff. — *Wismuthmercaptid*, $Bi(C_2H_5S)$, entsteht durch Einwirkung von salpeters. Wismuth auf Mercaptan, bildet gelbe dünne biegsame Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Aether, leicht löslich in Säuren. — *Zinnmercaptid*, $Sn(C_2H_5S)_4$, aus Zinnchlorid u. Mercaptan; Sdp. 200°, noch nicht bei —40° erstarrend. — *Quecksilbermercaptid*, amorpher, unschmelzbarer, in Wasser unlöslicher Körper. — *Cadmiummercaptid*, $Cd(C_2H_5S)_2$, aus Cadmiumacetat und Mercaptan; amorpher, weisser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol, Aether u. Säuren löslicher Niederschlag. — *Zinkmercaptid*, $Zn(C_2H_5S)_2$, dem vorigen ähnlich. — *Aethyltetrasulphid*, $(C_2H_5)_2S_4$. Chlorschwefel wirkt auf Mercaptan kräftig ein nach der Gleichung $2(C_2H_5SH) + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. Um die Wirkung zu mässigen, verdünnt man den Körper mit Schwefelkohlenstoff, den man nach Beendigung der Reaction wieder vertreibt. Es bleibt dann ein gelbes schweres Oel von sehr unangenehmem Geruche, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether, wenig in Alkohol. Beim Destilliren zersetzt es sich. — *Aethylpentasulphid*, $(C_2H_5)_2S_5$, bildet sich, wenn man in geschlossenen Röhren ein Gemenge von Schwefel und Aethyltetrasulphid auf 150° erhitzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 183.)

A. Chrisostomanos, Neue Darstellungsweise des *Diphenyls*. Vf. gewann dasselbe durch Behandeln von Phenol mit Kalium bei 240° nach der Gleichung $2C_6H_5.OH + K_2 = C_{12}H_{10} + 2KHO$. Ferner erhält man Diphenyl, wenn man Bromphenyl derart der Elektrolyse unterwirft, dass die positive Elektrode aus Natrium oder Zink gebildet wird. (Gazz. Chim. **5**. 402; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

Paterno und **Fileti,** Neue Methode zur *Darstellung von Benzylphenol*. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Benzalkohol und Phenol in Eisessig entsteht nach der Gleichung

$$CH_2\begin{cases}OH\\C_6H_5\end{cases} + C_6H_5.OH = H_2O + CH_2\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_5\end{cases}$$

eine geringe Menge von Benzylphenol. Die flüssigen Nebenproducte sind nicht weiter untersucht. Aehnliche Versuche mit Cuminalkohol ergaben keine zur Untersuchung geeignete Substanz. (Gazz. Chim. **5**. 381; Ber. Chem. Ges. **9**. 81.)

C. Graebe, Ueber *Diphenylensulphid*. (Ann. Chem. **179**. 178; C.-Bl. 1874. 231.)

P. Schützenberger und **A. Bourgeois,** Untersuchung über die *Constitution der leimgebenden Substanzen*. Die Versuche der Vff. beziehen sich auf Hausenblase, Osseïn, Gelatin und Chondrin aus den Knorpeln des Kalbes. Indem man diese Substanzen in der von Sch. früher beschriebenen Weise (C. r. **81**. 1108) behandelte, erhielt man folgende Zahlen, welche durch zahlreiche Elementaranalysen controlirt wurden.

		Hausenblase	Osseïn	Gelatin	Chondrin
Stickstoff als Ammoniak		3,47—3,49	3,35	2,8	2,88
Oxalsäure		4,1	3,62	3,30	4,2
Kohlensäure		2,5 — 2,9	3,1	2,72	2,45
Essigsäure		1,5 — 1,9	1,44	1,5	4,69
Elementaranalyse des Amidogemenges	Kohlenstoff	44,83	46,26-26,7	45,16	46,9 46,4
	Wasserstoff	7,37	7,31- 7,6	7,36	7,04 7,10
	Stickstoff	14,44	14,10	14,30	11,7 11,6
	Sauerstoff	33,36	32,23	33,18	34,36 34,9

Aus diesen Analysen leiten sich folgende Formeln ab:

$\underbrace{C_{3,03}H_{7,146}NO_{2,022}}_{\text{Hausenblase}}$ $\underbrace{C_{3,188}H_{7,35}NO_2}_{\text{Osseïn}}$ $\underbrace{C_{3,66}H_{7,20}NO_{2,06}}_{\text{Gelatin}}$ $\underbrace{C_{4,673}H_{8,149}NO_{2,35}}_{\text{Chondrin}}$

Die wichtigsten Schlussfolgerungen, welche man hieraus ziehen kann, sind folgende:

1. Wie bei den eigentlichen Eiweisskörpern und dem Fibroin stehen der in Form von Ammoniak entwickelte Stickstoff einerseits und die Kohlensäure u. Oxalsäure andererseits in einem solchen Verhältnisse, dass die gleichzeitige Bildung dieser drei Körper auf die Hydratation von Harnstoff und Oxamid zurückgeführt werden kann. Für Gelatin u. Chondrin ist die Uebereinstimmung beinahe vollständig. Für Hausenblase und Osseïn ergiebt sich ein Ueberschuss von 0,3—0,25 des gefundenen Stickstoffes über die nach dem Gewichte von CO_2 und $C_2H_2O_4$ berechnete Menge.

2. Die Elementaranalyse des Amidogemenges zeigt, dass für Hausenblase, Osseïn und Gelatin die Zusammensetzung desselben die gleiche oder nahezu die gleiche ist. Das Verhältniss der Atome zwischen Stickstoff und Sauerstoff ist nahe 1:2; man darf daher erwarten, nur Glieder der zwei Reihen $C_n H_{2n+1}NO_2$ und $C_n H_{2n-1}NO_2$ zu finden. Das Verhältniss der Atome des Kohlenstoffes und Wasserstoffes ist 1:2; der Stickstoff theilt sich daher fast genau zwischen den Gliedern $C_n H_{2n+1}NO_2$ und $C_n H_{2n-1}NO_2$. — Für das Chondrin erkennt man, abgesehen von der fast drei Mal so grossen Menge Essigsäure: 1. dass zwischen Stickstoff und Sauerstoff ein Atomverhältniss von 1:2,57 besteht, was die wahrscheinliche Gegenwart von Verbindungen der Reihe $C_n H_{2n-1}NO_4$ in dem Amidogemenge andeutet; 2. dass das Atomverhältniss zwischen dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe nahezu n:2n—1 ist, woraus sich das wahrscheinliche Uebergewicht der Glieder der beiden Reihen $C_n H_{2n-1}NO_2$ und $C_n H_{2n-1}NO_4$ ergiebt. — Für Hausenblase, Osseïn und Gelatin kann man als Bestandtheile des Amidogemenges ansehen: Glykokoll 20—25 p. c., Alanin, $C_3H_7NO_2$, Amidobuttersäure, $C_4H_9NO_2$, Spuren von Glutaminsäure, Glieder der Reihe $C_n H_{2n-1}NO_2$ mit n = 4, 5 und 6, mehr als 50 p. c. Vergleicht man diese Resultate mit der ursprünglichen Zusammensetzung der Hausenblase, des Osseïns und Gelatins, so lässt sich in Bezug auf diese Körper für die Barytreaction — mit geringen Abweichungen von dem einen zum anderen — folgende Gleichung aufstellen

$$\underset{\text{Gelatine}}{C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}} + 18H_2O = \underset{\text{Oxals.}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Kohlens.}}{CO_2} + 0{,}5(\underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2}) + 4NH_3 + \underset{\text{Amidogemenge}}{C_{72}H_{144}N_{20}O_{40}}$$

Das Amidogemenge zersetzt sich in folgender Weise:

$$C_{72}H_{144}N_{20}O_{40} = 6\underset{\text{Glykokoll}}{C_2H_5NO_2} + 2\underset{\text{Alanin}}{C_3H_7NO_2} + 2\underset{\text{Amidobutters.}}{C_4H_9NO_2} + 6\underset{\text{Glieder der Akrylsäurereihe.}}{C_4H_7NO_2} + 2C_5H_9NO_2 + 2C_6H_{11}NO_2$$

Das Amidogemenge des Chondrins enthält fast kein Glykokoll; man fand darin die Säuren der Reihe $C_n H_{2n-1}NO_4$, Alanin, Amidobuttersäure und die Glieder der Arylsäurereihe $C_4H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$. Für die Zersetzung kann man die Gleichung aufstellen:

$$\underset{\text{Chondrin}}{C_{99}H_{156}N_{24}O_{42}} + 18H_2O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 1{,}5C_2H_4O_2 + 4NH_3 + \underset{\text{Amidogemenge.}}{C_{93}H_{172}N_{20}O_{53}}$$

Es ist zu bemerken, dass bei diesen Verbindungen die Zahl der fixirten Wassermoleküle während der Reaction geringer ist als die Zahl der Stickstoffatome des Productes. (C. r. 82. 262.)

J. Lang, Ueber die *Derivate der Gallensäuren.* Vf. hat von dem *Taurin* folgende Salze dargestellt und untersucht: das Silber-, Quecksilber-, neutrales und basisches Blei-, Cadmium-, Calcium- und Natriumsalz. Ferner gewann er *Cholaglykolsäure*, $C_{26}H_{43}O_7$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykocholsäure. Man leitet die salpetrigen Dämpfe durch eine salpeters. Lösung von Glykocholsäure bei 8°, sättigt mit überschüssigem Baryt, fällt den Ueberschuss durch Kohlensäure aus, verdampft die filtrirte Lösung und scheidet die Säure aus dem Barytsalze durch Salzsäure ab. Es ist nicht gelungen, diese Säure in krystallinischer Form zu erhalten. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht giebt sie Gly-

kolsäure. Endlich erhielt Vf. durch Einwirkung von Glykokoll auf Cholalsäure einen Körper, welchen er *Glykodyslysin* nennt. Beide Substanzen wurden in geschlossenen Röhren auf 190—200° 12—24 Stunden lang erhitzt, wodurch man eine geschmolzene Masse erhielt, die sich fast vollständig in absolutem Alkohol löste. Durch Zusatz von Wasser entstand eine milchige Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen klar wurde. Diese mit verdünnter Natronlösung versetzt gab einen amorphen, in Wasser wenig löslichen, in Alkohol und Holzgeist sowie auch in Aether und Chloroform leicht löslichen Niederschlag, welcher den genannten Körper bildet und die Zusammensetzung $C_{26}H_{39}NO_4$ hat. Das Glykodyslysin ist vollkommen indifferent. Beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung giebt es weder Glykocholsäure noch Cholsäure. Lange fortgesetztes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure liefert Glykokoll. — Wenn man Glykocholsäure auf 190—200° erhitzt, so bildet sich ein Körper, welcher alle Eigenschaften des Glykodyslysins hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 180.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Lissauer, Ueber eine praktische Methode, die *Filtrations- und die Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten für flüssige Düngungsmittel* zu bestimmen. (Landw. Vers.-St. **19**. 11.)

B. Corenwinder, Ueber die *Abnahme des Zuckers in den Runkelrüben* während der zweiten Periode ihres Wachsthums. (C. r. **82**. 168.)

A. Roussille, Ueber die *Assimilirbarkeit der fossilen Phosphate* und über die Gefahr des ausschliesslichen Gebrauches *stickstoffhaltiger Dünger*. (C. r. **82**. 94.)

v. Pettenkofer, Ueber den *Kohlensäuregehalt der Luft* in der libyschen Wüste über und unter der Bodenoberfläche. Die an Ort und Stelle gesammelte Luft war in zugeschmolzenen Glasröhren nach München gebracht worden. Die Analyse ergab für die vegetationslose Wüste eine fast völlige Uebereinstimmung im Kohlensäuregehalt zwischen atmosphärischer und Grundluft ($^1/_2$—$1^1/_2$ Mtr. unter der Oberfläche), nämlich 4—5 Zehntausendstel. Dagegen enthielt die aus einem Palmengarten in der Wüste stammende Grundluft in 10000 Thln. über 31 Vol. Kohlensäure. Offenbar ist demnach der Reichthum unserer Bodenluft an diesem Gase der Verwesung organischer Stoffe zuzuschreiben. (Ztschr. f. Biol. **11**. 379; Med. C.-Bl. **14**. 80.)

Eug. Tisserand, Ueber die *Einwirkung von Kälte auf Milch* und die daraus darzustellenden Producte. Wenn man Kuhmilch sogleich oder kurze Zeit nach dem Melken verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 36° aussetzt und 24—36 Stunden lang bei immer gleicher Temperatur erhält, so beobachtet man Folgendes: 1. Die Rahmbildung ist um so schneller, je näher die Temperatur dem Nullpunkte ist. 2. Das Volum des erhaltenen Rahmes ist um so grösser, je stärker die Abkühlung der Milch war. 3. Die Ausbeute an Butter ist ebenfalls grösser, je stärker die Abkühlung war. 4. Sowohl die abgerahmte Milch als auch die Butter u. der Käse sind von besserer Beschaffenheit. — Was den zuletzt genannten Punkt betrifft, so rührt die bessere Beschaffenheit daher, dass die stärkere Abkühlung die Wirkung von Fermenten verhindert, welche zum Verderbniss der Milch und ihrer Producte beitragen können. Man sieht, wie irrig die Ansicht war, nach welcher man bei der Herstellung von Butter 12—13° für die Temperatur hielt, unterhalb welche man die Milch nicht abkühlen dürfe, weil sonst der Rahm schlecht stiege etc. Im nördlichen Europa existirt bereits der Brauch, die Milch bis auf 8 oder 6° abzukühlen, indem man sie in grosse Gefässe bringt, die man durch Wasser u. Eis abkühlt, indess ist diese Abkühlung noch nicht hinreichend genug und man würde daher vortheilhaft handeln, wenn man die Anwendung des Eises in noch grösserem Maassstabe versuchte. Einen Eiskeller in einer Milchwirthschaft anzulegen dürfte mit keinen Schwierigkeiten verbunden sein. (C. r. **82**. 266.)

7. Analytische Chemie.

V. Wartha, Ueber den *Lackmusfarbstoff*. Vf. macht darauf aufmerksam, dass der dunkelblaue, gegen Säure indifferente Farbstoff, der so häufig als Begleiter des Lackmus angeführt wird, gewöhnlicher Indigo ist. Er giebt an, wie man diese Beimengungen beseitigen und ein höchst empfindliches Lackmuspräparat darstellen kann, mittels dessen man z. B. die im Brunnenwasser enthaltenen kohlens. alkalischen Erden genau so titriren kann, wie mit Cochenilletinctur. (Ber. Chem. Ges. **9**. 217.)

P. Weselsky, *Nachweis des Phloroglucins und der salpetrigs. Salze*. In einer früheren Arbeit (1875. 613) hat Vf. gezeigt, dass, wenn man eine verdünnte Lösung von Phloroglucin mit salpeters. Toluidin mischt und eine Lösung von salpetrigs. Kalium hinzufügt, schliesslich ein zinnoberrother Niederschlag ausgeschieden wird. Vf. zeigt jetzt, dass diese Reaction zu oben ausgeführtem Zwecke benutzt werden kann. (Ber. Chem. Ges. **9**. 216.)

Ueber natürliche Chlorophyllmodificationen und die Farbstoffe der Florideen,

von

PRINGSHEIM.

I. Die natürlichen Chlorophyllmodificationen.

Die Versuche, die Stoffe näher zu unterscheiden, durch welche die Pflanzentheile im natürlichen Zustande gefärbt sind und die Veränderungen zu verstehen, welche die Farbe der Organe während der Entwickelung erleidet, gingen in neuerer Zeit — soweit jene Erscheinungen mit dem Chlorophyll in Zusammenhang gebracht wurden — von der Annahme aus, dass das Chlorophyll kein einfacher Farbstoff, sondern aus zwei constituirenden Farbstoffen zusammengesetzt sei.

Diese an sich etwas gezwungene Annahme war ohne nähere Begründung aus älteren hypothetischen Vorstellungen über die Beziehung der Assimilation des Kohlenstoffes zum Ergrünen der Gewächse entstanden. Durch die schlecht interpretirten Zerlegungsversuche des Chlorophylls von FREMY wieder in die Wissenschaft eingeführt und scheinbar sachlich gestützt, gelangte sie bald zu allgemeiner Anerkennung und schien zuletzt durch die Behauptung von KRAUS (Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe, Stuttgart 1872), dass das Absorptionsspectrum des Chlorophylls sich aus den Absorptionen zweier Farbstoffe, die seine Componenten bilden, zusammensetzte, sogar unmittelbar erwiesen.

Dieser Behauptung ist Vf. in seiner ersten Notiz über das Chlorophyll (Berl. Monatsber. 1874. 628; 1875. 81) entgegen getreten, indem er gezeigt hat, dass die beobachteten Differenzen in den Absorptionsspectren der Trennungsproducte nicht durch zwei im Chlorophyll präexistirende Farbstoffe bewirkt werden, sondern der Einwirkung der angewendeten Trennungsmittel auf das Chlorophyllspectrum angehören.

Es war hierdurch der Hypothese von der Zusammensetzung des Chlorophylls aus zwei Farbstoffen ihre wesentliche Grundlage entzogen, denn die unmittelbaren Farbenveränderungen, wie sie bei den Zerlegungen FREMY's und den späteren einfacheren Entmischungsversuchen der Chlorophyllbestandtheile mittels indifferenter Lösungsmittel beobachtet werden, können bei einer tiefer eingehenden Beurtheilung nicht als ernstliche Beweise jener Annahme gelten, und die versuchten Erklärungen des Farbenwechsels bei den Pflanzen, die von jener unnatürlichen Hypothese ausgingen, mussten daher nothwendig bisher erfolglos bleiben.

Zu einem befriedigenden Ergebnisse gelangt man, wenn man der Vorstellung folgt, die Vf. aus früher mitgetheilten Untersuchungen über die Spectra der Chlorophyllfarbstoffe gewonnen hat. Hiernach sind eine Reihe jener vegetabilischen Farbstoffe, welche vom Chlorophyll abweichende Farbentöne der Pflanzentheile bestimmen, ebenso wie das Chlorophyll selbst, einfache, dem Chlorophyll jedoch genetisch verwandte Farbstoffe, die zugleich die für die Erkennung ihres Ursprunges äusserst günstige Eigenthümlichkeit besitzen, dass ihre Absorptionsspectra mit dem Chlorophyllspectrum in der Lage ihrer Absorptionsbänder übereinstimmen.

Das Wesentliche der Uebereinstimmung liegt darin, dass innerhalb der Gruppen dieser Farbstoffreihe, die besonders zu unterscheiden sind, die Maxima und Minima der Absorption genau an derselben Stelle liegen. Das Unterscheidende dagegen in dem relativ rascheren oder langsameren Anwachsen der Absorption innerhalb der einzelnen Absorptionsbänder, indem die Zunahme der Absorption vom Maximum nach beiden Seiten hin in den verschiedenen Spectren innerhalb eines jeden Absorptionsbandes einen ungleichen Schritt einhält; also mit anderen Worten in wechselnden

Aenderungen der Absorptionscoëfficienten in den durch die Absorptionsbänder begrenzten Regionen des Spectrums.

Die besonderen Gruppen unterscheiden sich dann noch durch geringe Verschiebungen der Lage einzelner Bänder u. durch neue Maxima, die innerhalb der Grenzen der alten Absorptionsbänder auftreten.

Die genannten Charaktere prägen sich schon ohne photometrische Messung unmittelbar in der Breite der Absorptionsbänder und in ihrem früheren oder späteren Hervortreten mit genügender Schärfe aus. Entwirft man daher die Spectra dieser Farbstoffe für verschiedene optische Concentrationen, so erhält man Curven, die eine grosse Aehnlichkeit mit der Curve der Chlorophyll-Absorption haben. Und schon die den einzelnen optischen Concentrationen entsprechende Spectra lassen meist auch ihre Unterschiede durch die relativen Intensitäten, in welchen die Bänder erscheinen, hervortreten, indem hier die einen, dort die anderen vorwiegend gestärkt oder geschwächt sind.

So erhält man für die einzelnen Glieder der Reihe höchst charakteristische Spectra, die auf den ersten Blick als modificirte Chlorophyllspectra erkannt werden, und die zugleich in ihren Besonderheiten äusserst werthvolle und sichere Kennzeichen zur genauen Unterscheidung der noch so ungenügend untersuchten Chlorophyllfarbstoffe an die Hand geben.

Dass diese optischen Verschiedenheiten mit chemischen Veränderungen einer dieser ganzen Farbstoffreihe gemeinsamen Grundlage — als welche Vf. zunächst das grüne Chlorophyll betrachtet — parallel gehen; dass sie daher verschiedene Derivate des Chlorophylls charakterisiren, geht daraus hervor, dass man sie künstlich erzeugen kann. Denn man vermag in einer grünen Chlorophyllösung mit normalem Chlorophyllspectrum durch bestimmte chemische Einwirkungen verschiedener Art ähnliche constante Veränderungen hervorzurufen u. ist daher im Stande, aus dem Chlorophyll künstlich Farbstoffe zu bilden, deren Spectra gleichfalls nur durch relative Intensitätsdifferenzen einzelner Absorptionsbänder vom Chlorophyllspectrum abweichen.

Einzelne Veränderungen dieser Art, die das Chlorophyll unter dem Einflusse des Lichtes, kräftiger mineralischer Säuren und kaustischer Alkalien erleidet, sind bekanntlich bereits mehrfach aufgefallen, wenn auch ungenügend verfolgt u. nicht von dem hier bezeichneten Gesichtspunkte aus erörtert und auf die natürlichen Pflanzenfarbstoffe bezogen.

Vf. betrachtet daher die in den Pflanzen nachweisbaren Farbstoffe, deren Spectra nach seinen Untersuchungen derartig modificirte Chlorophyllspectra sind, über deren Entstehung aber in den Pflanzen selbst nichts Näheres bekannt ist, als Chlorophyllderivate, die durch die chemischen Vorgänge im Gewebe der Pflanzen entstehen; denn wie in der Chlorophyllösung müssen auch in der Pflanze bei den Zerstörungsvorgängen, welche das Chlorophyll erleidet, aus diesem, oder der gemeinsamen Grundlage Farbstoffe hervorgehen, die in ihren optischen Charakteren noch ihren Ursprung als Chlorophyllmodificationen verrathen, wenn es nachweislich eine Eigenthümlichkeit der Chlorophyllderivate ist, typisch gleich gebaute Spectra zu besitzen.

Solche Farbstoffe mit modificirtem Chlorophyllspectrum treten nun nach dem Vf. regelmässig in den Pflanzen als Begleiter des Chlorophylls auf.

So ist z. B. der allgemeiner verbreitete, gelbliche — hin und wieder auch grüngelbliche — Farbstoff, welchen normal grün gefärbte Blätter schon an Wasser abgeben, ein Zerstörungsproduct des Chlorophylls, welches nur noch schwache aber häufig gut constatirbare Chlorophyllcharaktere aufweist.

Hier trägt allerdings die begleitende Chlorophyllmodification nicht wesentlich zur äusseren Farbe des Pflanzentheiles bei. In anderen Fällen dagegen wird deren Farbe vorwiegend oder ausschliesslich von einer Chlorophyllmodification bestimmt, sei es dass diese für sich allein den Pflanzentheil färbt oder neben dem Chlorophyll

oder noch einer zweiten Chlorophyllmodification auftritt. Jeder Versuch eines Verständnisses der Farbenerscheinungen und der Farbenveränderungen, welche die verschiedenen Gruppen und Organe der Pflanzen beobachten lassen, wird daher immer nothwendig von der Unterscheidung der natürlich in den Pflanzen vorkommenden Chlorophyllmodificationen und ihren Entstehungsursachen ausgehen müssen.

In der bereits erwähnten Notiz über das Chlorophyll hat Vf. versucht, diese Vorstellung von der Existenz selbstständiger Chlorophyllmodificationen in der Pflanze, die dem Chlorophyllspectrum verwandte Spectra besitzen, zu begründen, indem er zunächst für eine Anzahl gelber Pflanzenfarbstoffe den optischen Nachweis geführt hat, dass sie in dem angedeuteten Sinne Chlorophyllmodificationen darstellen. Als solche hat er dort unterschieden:

1. das Etiolin, als den gelben Farbstoff der sich beim Ausschlusse des Lichtes entwickelnden Keime;
2. das Anthoxanthin, als den gelben Farbstoff der bisher untersuchten gelben Blüthen;
3. das Xanthophyll, als den Farbstoff der sich im Herbst gelb färbenden Blätter.

Im Anschlusse hieran giebt er in der vorliegenden Notiz einige weitere Ergebnisse seiner in derselben Richtung fortgeführten Untersuchungen.

Diese beziehen sich erstens auf einige Pflanzenfarbstoffe, die in der Farbenreihe noch weiter vom grünen Chlorophyll abstehen als die gelben Farbstoffe der Blätter, Blüthen und etiolirten Gewächse und die dennoch modificirte Chlorophyllspectra besitzen und sich hierdurch sofort als Chlorophyllmodification zu erkennen geben. Sie betreffen ferner einige Versuche, welche er angestellt hat, um gewisse Zweifel zu zerstreuen, die, wie er selbst früher angedeutet hatte, noch gegen die Selbstständigkeit und Einfachheit der in der Pflanze auftretenden Chlorophyllmodificationen gehegt werden könnten.

II. Die Farbstoffe der Florideen.

In den niederen Kryptogamen, namentlich in den nicht grünen Algen konnte man bei der Mannigfaltigkeit ihrer Farben und bei der bereits längst constatirten Existenz von Chlorophyll in ihnen, das Auftreten selbstständiger Chlorophyllmodificationen mit grösserer Wahrscheinlichkeit voraussetzen. Die vorhandenen literarischen Angaben über die Farbstoffe der Algen geben hierüber wenig Aufschluss. Selbst die eingehenderen Untersuchungen der Algenfarbstoffe bezogen sich meist nur auf den versuchten Nachweis von Chlorophyll in den fremdartig gefärbten Abtheilungen dieser Gruppe und für die vom Chlorophyll abweichenden Farbstoffe der Algen, deren chemische Reactionen und Löslichkeitsverhältnisse einen dem Chlorophyll so fremdartigen Charakter nachweisen, lag eine genauere Bestimmung der Absorptionscurven und die Vergleichung derselben mit dem Absorptionsspectrum des Chlorophylls ausserhalb der Gesichtspunkte der Untersuchung.

Anatomische und morphologische Beobachtungen und die Erfahrungen der Sammler gaben schon einige Anknüpfungspunkte. Denn in der Vertheilung und gegenseitigen Vertretung der Algenfarbstoffe innerhalb der morphologisch abgegrenzten Gruppen, ebenso in den Farbenwandlungen, welche bei der Reifung und Ausbildung der Fortpflanzungsorgane eintreten und endlich in den Farbenveränderungen, welche ganze Pflanzen bei ihrer Zerstörung unter verschiedenen Einflüssen, so beim Auftrocknen und bei Maceration im Wasser und an der Luft erleiden, konnten wohl mancherlei Andeutungen über mögliche, noch unbekannte Beziehungen zwischen den rothen, grünen und blauen Farbstoffen der Algen gefunden werden.

Wie weit diese aber wirklich reichen, lehrt eine umfassendere spectroskopische Untersuchung der betreffenden Pflanzen, da in den charakteristischen Farbstoffen

der blaugrünen Phycochromaceen, braunen Fucaceen und rothen Florideen die Chlorophyllcharaktere überall noch nachweisbar vorhanden sind.

Ueber das Verhalten der Phycochromaceen und Fucaceen behält sich Vf. genauere Mittheilungen für später vor. Hier soll zuvörderst nur von den rothen und purpurfarbenen Florideen die Rede sein.

Für diese hat KÜTZING zuerst nachgewiesen (Phycologia generalis p. 21), dass sie an Alkohol einen grünen Farbstoff abgeben, den er, weil er grün war, sich in Alkohol löste und von Pflanzen stammte, ohne Bedenken als Chlorophyll ansprach; und dass sie ferner noch einen zweiten rothen Farbstoff besitzen, der aus ihnen nach dem Trocknen hervortritt und sich mit Wasser mischt.

Diesen letzteren nannte KÜTZING „*Phycoërythrin*" und machte zugleich darauf aufmerksam, dass die verschiedenen Farbenerscheinungen, welche beim Auftrocknen der Florideen und bei Behandlung derselben mit Wasser, Alkohol, Ammoniak etc. beobachtet werden, sich aus der gleichzeitigen Anwesenheit dieser beiden Farbstoffe in den Florideen und ihren Löslichkeitsverhältnissen erklären. So weit ist Alles richtig. Nur über die Form, in welcher die beiden Farbstoffe in den Zellen der Florideen enthalten sind, hatte sich der Genannte eine ungenaue Vorstellung gemacht.

Später haben ROSANOFF* und COHN** diese Angaben im Wesentlichen bestätigt und die ungenaueren Angaben KÜTZING's über die Form der Farbstoffe in den Florideen berichtigt. Beide unterscheiden übrigens gleichfalls den grünen im Alkohol löslichen Farbstoff nicht weiter vom Chlorophyll. COHN hat eine spectroskopische Untersuchung der Florideen-Farbstoffe gar nicht vorgenommen. ROSANOFF hält das Absorptionsspectrum des grünen Farbstoffes für identisch mit dem des Chlorophylls und giebt auch eine Beschreibung u. Zeichnung des Phycoërythrin-Spectrums. Dieses besitzt nach ihm 3 Absorptionsbänder. Eines an der Grenze von Gelb und Grün; eines in der Mitte des Grün und ein drittes an der Grenze von Grün und Blau.

Auch diese Angaben über die Absorptionsspectra der Florideen-Farbstoffe — obgleich in gewisser Beschränkung richtig — leiden an dem Fehler fast aller in der botanischen Literatur bisher dargestellten Absorptionsspectra der Chlorophyllfarbstoffe. Sie geben eine beliebige, nur einer bestimmten optischen Concentration entsprechende Phase der Absorption für die ganze Erscheinung.

Denn neben den drei Bändern, die ROSANOFF erwähnt, besitzt das Phycoërythrin, wenn man seine Absorptionscurve ausführt, noch die beiden Chlorophyllbänder in Roth und Orange und man überzeugt sich, dass auch dieser rothe Farbstoff ebenso wie die gelben Pflanzenfarbstoffe der Blätter, Blüthen u. etiolirten Keime, in seinem Spectrum dieselben Bänder wie das grüne Chlorophyll zeigt.***

Aber beim Phycoërythrin erscheinen die Chlorophyllbänder III, IV und IVa bedeutend verstärkt, während Band I und II sehr geschwächt und die Bänder im Blau und Violet in ihrer Intensität unverändert erscheinen; wohingegen bei den vorher genannten gelben Pflanzenfarbstoffen sämmtliche vier ersten Bänder mehr od. weniger ungleichmässig geschwächt, dagegen die Bänder in Blau u. Violet wiederum verstärkt sind. †

---

* Comp. rend. 9. April 1866 und Mém. de la soc. imp. des sc. nat. de Cherbourg 13.

** In MAX SCHULTZE's Archiv f. mikroskopische Anat. 3. 1867.

*** Dass die beiden Bänder im Grün beim Chlorophyll- und Phycoërythrin-Spectrum sich decken, ist, ohne dass er weitere Schlüsse daraus zog, schon ROSANOFF aufgefallen, als er die Art, wie die Spectra der beiden Farbstoffe sich in der Frons der Florideen combiniren müssten, näher untersuchte. Dass er dort gleichzeitig annimmt, sein drittes Band des Phycoërythrin-Spectrums falle mit Band V Chlorophyll zusammen, ist ein Irrthum, hervorgegangen aus dem Umstande, dass er die gesammte Endabsorption damals als ein einziges Band V betrachtete und das Chlorophyllband IVa nicht berücksichtigt hat.

† Unter Schwächung und Verstärkung eines Bandes — Ausdrücke, die der unmittelbaren Anschauung entsprechen — ist hier und im Folgenden immer ein mit Rücksicht auf den Vorgang im

Die Florideen nun, die Vf. bisher untersuchte, und die sehr verschiedene Farbentöne des Roth, Purpur und Schwarz umfassen, unter welchen die Florideen-Genera dem Auge unmittelbar erscheinen — z. B. Delesseria, Porphyra, Nemalion, Furcellaria — stimmen in dieser wesentlichen Eigenschaft des Phycoërythrins, durch die es als Chlorophyllmodification erscheint, in der Coincidenz nämlich der Maxima und Minima seiner Absorptionscurve mit den Maximis und Minimis der Curve seines Chlorophylls überein.

Einige geringere Grad-Unterschiede in der Schwächung der Bänder I und II scheinen noch bei den verschiedenen zur Phycoërythrin-Gruppe gehörigen Farbstoffen, die von verschiedenen Florideen stammen, vorhanden zu sein. Hierüber lässt sich jedoch etwas Bestimmteres noch nicht angeben, weil der genauen Bestimmung der Löslichkeitscapacität des Wassers für Phycoërythrin die Schwierigkeiten völliger Reindarstellung des Farbstoffes im Wege stehen.

Allein auch der grüne Farbstoff, der in den lebenden Florideen mit dem Phycoërythrin verbunden, sich durch Alkohol ihnen entziehen lässt, ist nicht — wie man bisher annahm — den alkoholischen Auszügen der Phanerogamen-Blätter völlig gleichwerthig.

Auch er stellt eine leichte, weniger abweichende Modification jenes Farbstoffes dar. Sein Spectrum unterscheidet sich von dem einer normalen alkoholischen Chlorophylllösung — wenn man als solche die der Phanerogamenblätter ansieht — durch eine geringe Schwächung der Bänder I, II und III; eine bedeutende Verstärkung des Bandes IV und der Bänder im Blau und Violet, die in mittleren optischen Concentrationen zur Endabsorption zusammenfliessen und endlich noch durch das Auftreten eines neuen Absorptionsmaximums, welches, ausgedrückt in Hunderttausendtheilen eines Millimeters, die Wellenlängen 51 bis 49 umfasst.

Diesen Charakter theilt das Florideen-Grün mit dem Fucaceen-Grün und mit einigen Chlorophyllmodificationen, die künstlich aus dem grünen Chlorophyll der Phanerogamen-Blätter herstellbar sind. Zu diesen gehört unter Anderen auch jene schon von Stokes durch die Abänderung ihres Spectrums unterschiedene Chlorophyllmodification, welche bei der Wiederauflösung niedergeschlagenen Chlorophylls sich bildet. Auf die untergeordneteren Abänderungen innerhalb dieser, durch die genannten Charaktere ausgezeichneten Gruppe von Chlorophyllfarbstoffen, wird Vf. in einer folgenden Abhandlung eingehen.

Vergleicht man nun die Spectra des grünen und rothen Farbstoffes der Florideen, so ist die Coincidenz der Maxima und Minima der Absorption in allen Regionen des Spectrums eine überraschend genaue. Dies erklärt sich trotz ihrer in vieler Beziehung so verschiedenen Eigenschaften — der eine ist, abgesehen von anderen Unterschieden, roth, in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht löslich; der andere dagegen grün, in Alkohol leicht und in Wasser fast gar nicht löslich — aus der Annahme, dass Beide nur Derivate derselben chemischen Grundlage sind.

Es ist aber bei der weiteren Vergleichung der Absorptionsspectra beider Farbstoffe mit dem der grünen Phanerogamen-Blätter ferner noch ersichtlich, dass das Florideen-Roth sich als eine Modification des Florideen-Grün und nicht etwa als eine unmittelbare Modification des Phanerogamen-Chlorophylls erweist.

Beide, Florideen-Grün und Florideen-Roth, zeigen durch die Existenz des Absorptionsbandes IV a und die Verschiebung von Band III einen gemeinsamen, sie vom Phanerogamen-Chlorophyll unterscheidenden Charakter. Sie gehören in die vorher erwähnte, durch jene beiden Eigenschaften ausgezeichnete Gruppe der Chlorophyllfarbstoffe.

---

normalen Chlorophyllspectrum verzögertes oder beschleunigtes Wachsthum der Absorption innerhalb jedes Bandes vom Maximum nach den Minimis hin zu verstehen.

Für die natürliche Farbe der Florideen endlich folgt aus dieser Untersuchung, dass aus ihrem Farbstoffe — wie schon Kützing erkannte — zwei Farbstoffe gewonnen werden können, ein rother — in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich — u. ein grüner in Alkohol löslich und in Wasser fast unlöslich — dass aber beide nichtsdestoweniger in die Reihe der Chlorophyllmodificationen gehören. Der rothe ist eine weitergehende, der grüne eine weniger weit gehende Abänderung, aber auch der Letztere ist mit dem Phanerogamen-Chlorophyll nicht identisch.

III. Selbstständigkeit der Chlorophyllmodificationen.

Als Vf. bei der Untersuchung des Farbstoffes der etiolirten Keimlinge zuerst die Chlorophyllcharaktere des Etiolin auffand u. bei Ausdehnung seiner Untersuchungen auf andere gelbe Pflanzenfarbstoffe auch im Anthoxanthin u. Xantophyll die Chlorophyllbänder entdeckte, waren für diese unerwartete Thatsache zwei Erklärungen möglich.

Die aufgefundenen Chlorophyllbänder konnten den gelben Farbstoffen, als solchen, eigenthümlich sein, sie konnten aber auch von etwaigen unvermeidlichen Verunreinigungen derselben mit Chlorophyll herrühren.

Das Letztere schien auf den ersten Blick sogar als das Einfachere, da für eine so weitgehende Uebereinstimmung der Spectra verschiedener Flüssigkeiten mit so scharf ausgeprägten Absorptionsbändern ganz analoge Fälle zu fehlen schienen.

Um dies zu entscheiden, war man zuerst bemüht, in den Lösungen dieser Chlorophyllmodificationen das etwa vorhandene Chlorophyll durch die gewöhnlichen Trennungs- und Entmischungsmittel von dem gelben Farbstoffe gesondert abzuscheiden.

Dies gelang nicht u. die Bekanntschaft mit mehreren Chlorophyllmodificationen verschiedener Art zeigte überdies sehr bald, dass das Wesentliche der Erscheinung nicht auf einer Verunreinigung mit Chlorophyll beruhen könne*. Denn die gegenseitige Unabhängigkeit der einzelnen Absorptionsbänder von einander, sowohl in ihrer Intensität als in ihrer Lage und in ihren Abweichungen, die, wie oben gezeigt ist, bei der Vergleichung verschiedener Chlorophyllmodificationen zu Tage tritt, führt schon an sich nothwendig zu dem Schlusse, dass die am Etiolin und Anthoxanthin beobachteten Erscheinungen sich unmöglich aus der Mischung zweier Farbstoffe erklären lassen, deren Absorptionen sich einfach combiniren.

Wenn, wie es der Fall ist, schon bei chemischen Einwirkungen in dem einen Falle Band III verrückt und geschwächt, Band IV dagegen verstärkt wird und die Bänder I und II sich kaum verändern; während in einem zweiten Falle Band II u. IV total verloren gehen, wogegen Band I und III in ihrer Intensität erhalten und theilweise sogar gestärkt werden etc., so ist es klar, dass man für jedes einzelne Band, ja für jede besondere Wellenlänge im Chlorophyllspectrum eine besondere Chlorophyllcomponente annehmen müsste, wollte man die mannigfaltigen Erscheinungen der Absorptionsspectra der Chlorophyllmodificationen auf eine Zusammensetzung dieser Farbstoffe aus farbigen Componenten, die sich gleichsam in die gesammte Absorption theilen, zurückführen. Schon diese einfachen Betrachtungen führen daher zu dem nothwendigen Schlusse, dass jene Differenzen der Absorptionsspectra mit chemischen Veränderungen desselben Farbstoffes parallel laufende optische Abweichungen darstellen.

Die hier dargelegten Gründe, für die Einfachheit der in der Pflanze auftretenden

---

*Es ist aber selbstverständlich hierbei nicht ausgeschlossen, dass in bestimmten einzelnen Fällen bei der Gewinnung des Etiolin und Anthoxanthin und namentlich des Xantophylls etc. neben diesen Farbstoffen unter Umständen auch Chlorophyll aus den behandelten Pflanzentheilen in die Lösung eingeht.

Chlorophyllmodificationen sind von dem Vf. bereits in seiner ersten Notiz über das Chlorophyll kurz angedeutet. Nichtsdestoweniger hat er, da das ganze Verständniss der Farbenerscheinungen der Pflanzen hiervon wesentlich bedingt ist, auch noch nach anderweitigen Beweisen für die Selbstständigkeit dieser Farbstoffe gesucht*.

Die Schwierigkeit liegt in der völligen Reindarstellung dieser Farbstoffe, für welche die Methode bisher noch fehlt, da diese Farbstoffe nicht krystallisiren u. bei ihrer Gewinnung fremdartige Körper in die Lösung des Farbstoffes eingehen oder wenigstens eingehen können, ohne dass es möglich ist, mit völliger Sicherheit ihre Abwesenheit darzulegen.

Vf. hat daher diese Frage für das Anthoxanthin und Etiolin zunächst dadurch zu lösen gesucht, dass er die Einwirkung gesättigter Lösungen dieser Farbstoffe auf frische Blüthen oder frische etiolirte Keimlinge prüfte und ebenso die spectroskopischen Merkmale der Lösungen von Niederschlägen untersuchte, die man aus gesättigten Lösungen dieser Farbstoffe gewann.

Diese Versuche sind namentlich für das schwach tingirende Etiolin zeitraubend und umständlich, weil bei dem geringen Farbstoffgehalte der Finsterkeimlinge viel Material dazu gehört, um eine gesättigte Lösung herzustellen, selbst wenn man, wie es hier der Fall ist, nur 100 bis 200 C.-C. Lösung bedarf.

Lässt man eine vorher völlig gesättigte alkoholische Lösung von Anthoxanthin irgend einer Blüthe — z. B. von Helianthus annuus, deren Randblüthen wegen ihrer Grösse besonders bequem sind — von Neuem auf frische Blüthen, also in dem angegebenen Falle auf frische Randblüthen von Helianthus annuus einwirken, indem man sie entweder mit der Etiolin-Lösung kocht, oder diese längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur über ihnen stehen lässt, so erleidet die Anthoxanthin-Lösung (abgesehen von etwaigen Schwächungen, die durch die Umstände der Operation bei nicht genügender Berücksichtigung aller Umstände herbeigeführt werden können,

---

*Wie man aus einer Abhandlung von Askenasy in den Julinummern des lauf. Jahrg. der Bot. Ztg. ersieht, hält Askenasy, obgleich er die Richtigkeit der vom Vf. bekannt gemachten Thatsachen über das Chlorophyll anzuerkennen scheint, dennoch an der Annahme der Zusammensetzung des Chlorophylls aus 2 Farbstoffen fest und sucht wieder, wie früher, die durch Zerstörung des Chlorophylls in den Pflanzen verursachten Veränderungen auf ein abweichendes Verhalten der beiden hypothetischen Componenten des Chlorophylls im Sinne von Kraus zurückzuführen.

Wenn aber A. zugeben muss, dass die Behauptung von Kraus, „das Absorptionsspectrum des Chlorophylls setze sich aus den Absorptionen seiner beiden Componenten zusammen", ein Irrthum ist, hervorgegangen aus dem Uebersehen der Einwirkung des Benzols auf das Chlorophyllspectrum und wenn die Erscheinungen bei den sogen. Entmischungen von nichts Anderem abhängen, als von der Vertheilung des Farbstoffes der ursprünglichen Lösung unter die angewandten Lösungsmittel u. von ihrer Einwirkung auf das Chlorophyllspectrum — wie Vf. dies in seiner ersten Notiz weitläufig dargelegt hat — welche Thatsachen sprechen alsdann noch für die Existenz der Chlorophyllcomponenten und worauf stützt sich dann noch jene an sich so unnatürliche Vorstellung? Die Auffassung des Vfs., dass neben einem einfachen grünen Chlorophyll noch andere gelbe, braune rothe Farbstoffe als Begleiter des Chlorophylls auftreten können, die an sich wieder nur Chlorophyllderiate sind, ist grundverschieden von der Annahme, dass das Chlorophyll selbst und sein bekanntes Spectrum aus zwei Farbstoffen sich combinire. A. glaubt, dass trotz der Angaben des Vfs. die Chlorophyllcharaktere des Etiolin, Anthoxanthin etc. sich dennoch aus Beimengungen von Chlorophyll erklären lassen. Vf. hat in jener ersten Notiz seine Gründe nur kürzer angedeutet und Manches dem Nachdenken des Lesers überlassen. Allein schon die Existenz des Bandes im Etiolin, welches Vf. als IIa bezeichnet hat und auf welches er aus diesem Grunde mit besonderem Nachdrucke hinwies, hätte A. bedenklich machen sollen, seine abweichende Ansicht ohne Wiederholung von des Vfs. Versuchen zu veröffentlichen. Allerdings glaubt A., dass dieses Band eine subjective Erscheinung sei. Hätte A. aber sich Etiolinlösungen hergestellt u. ihre Spectra untersucht, wozu sich besonders Senf, Hanf u. Gurken, aber auch alle anderen Samen sehr gut eignen, so würde er dieselbe subjective Erscheinung gehabt haben. Das Band IIa im Etiolin besteht gerade so sicher, wie die anderen Chlorophyllbänder, kann aber ebensogut wie diese durch bestimmte Umstände geschwächt u. gestärkt werden. Bis jetzt hat Vf. es in allen Keimlingen wiedergefunden. Dass es vielleicht bei den Finsterkeimlingen einer oder der anderen Pflanze fehlt, ist an sich nicht unmöglich, wäre aber für die richtige Auffassung des Gegenstandes ohne Bedeutung.

die aber den Sinn des Versuches nicht trüben) keine wesentliche Veränderung ihres Spectrums, namentlich keine Verstärkung ihrer Chlorophyllcharaktere.

Auch die so behandelten frischen Blüthen behalten ihr unverändertes Aussehen bei, sie erscheinen namentlich so tief gefärbt wie früher. Werden sie aber nun nach Entfernung der darüber stehenden Anthoxanthinlösung mit frischem Alkohol ausgezogen, so geben sie mit diesem wie gewöhnlich eine Anthoxanthinlösung, welche ebenfalls wieder die Chlorophyllcharaktere einer unmittelbar aus frischen Blüthen gewonnenen Anthoxanthinlösung zeigt.

Ebenso zeigen die Anthoxanthin-Niederschläge, die man aus in kochendem Alkohol gesättigten Anthoxanthinlösungen schon beim Erkalten des Alkohols oder aus kalt gesättigter Lösung durch Hinzufügung von Wasser gewinnen kann, wenn man sie wieder in Alkohol löst, in ihrem Spectrum dieselben Chlorophyllcharaktere — unter Umständen sogar stärkere Chlorophyllbänder — wie die ursprüngliche Lösung.

Ganz dieselben Resultate erhält man bei den Blüthen anderer gelben Pflanzen und bei den Versuchen ähnlicher Art mit Etiolinlösungen und den dazu gehörigen Finserkeimlingen.

Diese Ergebnisse wären nicht möglich, wenn das Etiolin und Anthoxanthin Mischungen eines gelben Farbstoffes ohne Chlorophyllcharaktere und zufälligen geringen Beimengungen von Chlorophyll wären. Die gesättigten Etiolin- und Anthoxanthinlösungen, die man leicht erhalten kann durch Einwirkung ungenügender Mengen von Alkohol auf überschüssige Finsterkeimlinge, resp. gelbe Blüthen, müssten ja in diesem Falle nur für den gelben Farbstoff und nicht für das Chlorophyll gesättigt sein, wie die verhältnissmässig geringen Chlorophyllcharaktere dieser Farbstofflösungen unmittelbar nachweisen. Denn selbst eine 370 Mmtr. dicke Flüssigkeitssäule ganz gesättigter Etiolin-Lösung zeigt die stärksten Chlorophyllbänder I und II der Intensität nach nur so stark, wie etwa eine 5 Mmtr. dicke Schicht einer gesättigten Chlorophylllösung.

Der aus solchen Lösungen gewonnene Niederschlag kann demnach kein Chlorophyll enthalten, da die Lösung — wie man zum Ueberflusse in besonderen Versuchen sich überzeugen kann — z. B. aus grünen Blättern noch die 50fache Menge von Chlorophyll aufzunehmen im Stande ist, die sie enthält. Dennoch zeigt er dieselben Chlorophyllcharaktere, wie die ursprüngliche Lösung, aus der er niedergeschlagen ist.

Aus denselben Gründen müssten gesättigte Anthoxanthin- und Etiolin-Lösungen bei Einwirkung auf frisches Material an Chlorophyllcharakteren reicher werden, während die mit ihnen behandelten Blüthen oder Finsterkeimlinge ihre Chlorophyllcharaktere verlieren müssen. Beides ist wie gesagt gleichfalls nicht der Fall.

Vf. glaubt, dass diese Versuche schon an sich, ebenso wie die oben aus dem unabhängigen Verhalten der einzelnen Absorptionsbänder hergenommenen Gründe, trotz der Neuheit des Gegenstandes und obgleich die Ansicht von der Zusammensetzung des Chlorophylls aus zwei farbigen Componenten bei den Botanikern sich so eingebürgert hat, genügen werden die Vorstellungen von der Existenz der selbstständigen Chlorophyllmodificationen in der Pflanze zu befestigen.

In ferneren Mittheilungen hofft er dann fortgesetzte Belege für diese Auffassung durch Unterscheidung noch weiterer in den Pflanzen vorkommenden Chlorophyllmodificationen liefern zu können. Zur Erläuterung giebt Vf. zwei Figuren, von denen die erste die Absorptionscurve des Florideenchlorophylls und die zweite die des Phycoërythrins darstellt. (Monatsb. d. Berl. Akad. 1875. 745.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 15. **Chemisches** 12. April 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf einige Amide, von ALFR. KRETZSCHMAR. — Kleine Mittheilungen. (Schluss aus Nr. 13.)

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Piazzy-Smyth, *Propheseiung von Regen* bei hohem Barometerstande mittels des Spectroskopes. (Pogg. Ann. 157. 175.)

L. Pfaundler, Ueber das Wesen des *weichen oder halbflüssigen Aggregatzustandes*, über *Regelation* und *Rekrystallisation*. Diese Abhandlung umfasst 5 Abschnitte: I. „Begriff und Classification der weichen oder halbflüssigen Körper". Der Vf. theilt dieselben in Mischungen kleiner fester Theile mit wirklichen Flüssigkeiten (für welche er den Namen plastische Körper gebraucht), dann in die eigentlichen weichen Körper, die keine ungleichartigen Theile enthalten und in Gemenge aus den beiden genannten Classen. Nur die eigentlichen weichen Körper werden weiter besprochen. — II. „Hypothese über den Vorgang des Schmelzens und über das Wesen des weichen Aggregatzustandes". Der bisher meistens angenommene ideale Schmelzprocess, bei welchem die Temperatur von Anfang bis zu Ende dieselbe bleibt, entspricht nicht der Wirklichkeit. In Folge der Variation der Temperatur der einzelnen Moleküle werden zuerst nur die momentan mit dem Maximum lebendiger Kraft behafteten festen Moleküle flüssig und damit beginnt das Schmelzen, wobei der Körper zunächst nur weich wird. Im Fortgange des Schmelzprocesses vermehrt sich die Menge der flüssigen Moleküle auf Kosten der festen. Endlich sind alle flüssig. Die Mitteltemperatur des zu schmelzen beginnenden Körpers ist um $t \pm t'$ niedriger als die der eben geschmolzenen Masse, wenn $+t$ u. $\pm t'$ die Grössen der Abweichungen der Temperatur der einzelnen Moleküle in festem und flüssigem Zustande bedeuten. Der wahre Schmelzpunkt ist demnach verschieden von der Temperatur des Anfanges und des Endes des Schmelzprocesses. Eis und Eiswasser können nicht dieselbe Temperatur haben. Der Vf. zeigt die Analogie zwischen Schmelzprocess und Dissociation. Die vorgeschlagene Hypothese wird unterstützt durch die Erscheinungen beim Biegen und Zusammenbacken weicher Körper, die sich ungezwungen durch jene erklären lassen. — III. „Modification der vorstehenden Hypothese zur Erklärung der weichen Körper zusammengesetzter Natur". Vf. verallgemeinert seine Hypothese auf solche Fälle, in welchen statt des Schmelzprocesses ein Lösungsprocess anzunehmen ist. Die Folgerungen sind analoge, nur ergiebt sich ein viel grösserer Umfang des Temperaturintervalles für den weichen Zustand. — IV. „Regelation und Rekrystallisation". Die vorstehenden Hypothesen geben, auf krystallisirte Körper übertragen, eine Erklärung zweier Erscheinungen, deren eine, die Regelation, längst bekannt, deren andere, die Rekrystallisation, vom Vf. als nothwendige Folge seiner Theorie bezeichnet und mit diesem Namen belegt wird. Bei Vergleichung der Theorie der Regelation mit den älteren Theorien derselben ergiebt sich kein Gegensatz. Die neue Theorie kann theils neben früheren bestehen, theils ist sie eine Ausführung und Bestätigung derselben. Bezüglich der Rekrystallisation behält sich der Vf. experimentelle Nachweise vor. Am Schlusse bespricht derselbe die Beziehungen seiner Theorie zu allgemeinen naturwissenschaftlichen Principien. (Wien. Anz. 1876. 45.)

W. Weber, Bemerkungen zu Edlund's Erwiderung auf zwei der unitarischen *Theorie der Elektricität* gemachte Einwürfe. (Pogg. Ann. **157**. 146.)

R. Clausius, Ueber ein neues *Grundgesetz der Elektrodynamik*. (Pogg. Ann. **156**. 657.)

W. Hankel, Ueber die *thermoelektrischen Eigenschaften* des Kalkspathes, des Berylls, des Idokrases und des Apophyllits. (Pogg. Ann. **157**. 156.)

Nodot, Einige Versuche über *konische Refraction*. (Pogg. Ann. **156**. 656.)

2. Allgemeine Chemie.

F. Flavitzky, Bemerkung zu der Abhandlung von Schiff: „Zur *Statistik chemischer Verbindungen*". S. 98. (Ber. Chem. Ges. **9**. 267.)

E. J. Maumené, Bemerkung über *thermochemische Bestimmungen*. (C. r. **82**. 418.)

Jul. Thomsen, Die *Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure*. Vor Kurzem haben Berthelot und Louguinine (S. 25) aus ihren Untersuchungen über die Phosphorsäure geschlossen, dass diese keine eigentliche dreibasische Säure ist, sondern dass die 3 Aeq. Base, welche sie aufzunehmen vermag, in verschiedener Weise gebunden sind. Dasselbe Resultat hat Vf., wie er in der vorliegenden Notiz nachweist, schon im J. 1870 (1870. 193) erhalten u. sich über diesen Gegenstand folgendermaassen geäussert: „Die drei Gruppen, welche ich in der Classe der zweibasischen Säuren dargethan habe, und von welchen auch zwei sich in der Classe der dreibasischen Säuren wiederfinden, haben ihren wahrscheinlichen Grund in der verschiedenen Constitution der Säuren. In der That lässt sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff auf dreierlei Weise denken. Es lässt sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen:

$$SO_4\begin{cases}H\\H\end{cases} \qquad SO_3\begin{cases}OH\\H\end{cases} \qquad SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Die erste Formel möchte die wahrscheinlichste sein, wenn die Säure eine Wasserstoffsäure wäre; die zweite Formel ist die wahrscheinlichste für eine Säure, deren Anhydrid eine geringe Affinität zum Wasser zeigt; die dritte Formel ist endlich die Formel für eine zweibasische Hydroxylsäure.

Die durch die erste Formel ausgedrückte Constitution entspricht wahrscheinlich derjenigen einer der zweibasischen Wasserstoffsäuren: z. B. der Fluorsiliciumwasserstoffsäure und der Chlorplatinwasserstoffsäure

$$SiFl_6\cdot\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad PtCl_6\cdot\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Der zweiten Formel entspricht wahrscheinlich die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, Chromsäure und Borsäure, von welchen wenigstens die vier ersten sich leicht und von selbst in Anhydrid und Wasser spalten, so dass die Hydrate (die eigentliche Säure) für mehrere dieser Säuren kaum dargestellt sind. Es wären demnach

$$SO_2\cdot\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \qquad SeO_2\cdot\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \qquad CO\cdot\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \quad \text{etc.}$$

die rationellen Formeln dieser Säuren. Auch stimmt dieses ganz mit dem Verhalten der Homologen der Kohlensäure wie Glykolsäure und die übrigen Glieder der Milchsäurereihe, die wohl zweiatomige Säuren sind, aber gewöhnlich als einbasische auftreten, indem das zweite Wasserstoffatom sich nicht leicht durch Natrium, dagegen leicht durch Säure und Alkoholradicale ersetzen lässt.

Der dritten Formel entspricht dann die Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure u. Weinsäure, deren Formeln dann übereinstimmend mit der gewöhnlichen Annahme die folgenden werden:

$$SO_2\cdot\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad SeO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad C_2O_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad \text{etc.}$$

Die Analogie der dreibasischen Säuren mit den zweibasischen führt dann für die Citronensäure zur Formel

$$C_6H_5O_4\cdot(OH)_2,$$

während die Formel für die drei Modificationen der Phosphorsäure die folgenden wären:

$$HPO_3\cdot\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \qquad 2\,HPO_3\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \qquad HPO_3$$

wodurch der thermische Unterschied der Citronensäure und der Säuren des Phosphors und Arsens sich erklären lässt in Einklang mit den herrschenden Ansichten der Chemie". (Pogg. Ann. **140**. 536.)

Nachdem Vf. a. a. O. S. 503 dargethan hatte, dass in der Orthophosphorsäure u. Arsen-

säure die drei Atome Wasserstoff nicht denselben Werth haben, indem die zwei Atome sich weit leichter als das dritte Atom durch Metall ersetzen lassen, und dass diese Säuren demnach eher als zweibasisch-dreiatomige Säuren zu betrachten sind, zeigt er an der folgenden oben citirten Stelle, dass die Ortho-Phosphorsäure als zweibasische Säure nicht mit der Classe der stärkeren Wasserstoffsäuren oder derjenigen der Schwefelsäure und Oxalsäure verglichen werden kann, sondern mit derjenigen, welche die Kohlensäure, Borsäure etc. enthalten, was er deutlich durch die beiden Formeln

$$HPO_3 . \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \quad \text{und} \quad CO_2 . \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$$

ausgedrückt hat. In der Orthophosphorsäure und der Arsensäure haben die drei Wasserstoffatome einen verschiedenen Werth; das eine ist näher an das Radical der Säure geknüpft, die beiden anderen aber in der Art, wie bei der Kohlensäure etc. gebunden. Es ist dieses ganz dasselbe Resultat, zu welchem Berthelot und Louguinine gelangten. (Ber. Chem. Ges. 9. 162.)

4. Organische Chemie.

Al. Saytzeff, Zur Kenntniss der *Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organischen Verbindungen.* (Ann. Chem. **179**. 296.)

Rud. Fittig, Beiträge zur Kenntniss der sog. *ungesättigten Verbindungen.* Vf. hat in Gemeinschaft mit den unten Genannten verschiedene ungesättigte Verbindungen direct mit Brom-, resp. Jodwasserstoffsäure durch Addition verbunden: 1. *Sorbinsäure*, $C_6H_8O_2$ (C. Stahl) giebt *Dibromcapronsäure*, $C_6H_{10}Br_2O_2$. — 2. *Hydrosorbinsäure*, $C_6H_{10}O_2$ (C. Stahl) giebt *Monobromcapronsäure*, $C_6H_{11}BrO_2$. — 3. *Brenzterebinsäure*, $C_6H_{10}O_2$, verbindet sich mit Bromwasserstoff nicht. — 4. *Methakrylsäure*, $C_4H_6O_2$ (L. Paul), giebt *Monobrom-*, resp. *Monojodisobuttersäure*. — 5. *Fumarsäure*, $C_4H_4O_4$ (L. Dorn), verbindet sich unvollständig zu Monobrombernsteinsäure. — 6. *Maleïnsäure*, $C_4H_4O_4$ (L. Dorn), verwandelte sich durch Einwirkung von rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure eigenthümlicher Weise in die isomere Fumarsäure. (Ber. Chem. Ges. 9. 119.)

Reboul, Ueber ein *neues Chlorpropylen.* Vf. hat früher (1873. 466) gezeigt, dass, wenn man auf normalen, vom Gährungsbutylalkohol derivirenden Propylaldehyd, $CH_3—CH_2—CHO$, Phosphorsuperchlorid wirken lässt, wie zu erwarten war, ein Chlorpropylen, $CH_3—CH_2—CHCl_2$, entsteht, welches bei 85—87° siedet und das wahre Homologe des Aethylidenchlorürs ist. Dasselbe wurde mit dem Namen *Chloropropylol* oder *Propylidenchlorür* bezeichnet. Unter Abgabe von HCl durch Einwirkung von alkoholischem Kali muss dieses Chlorür, welches die beiden Chloratome in derselben Kohlenstoffgruppe ($CHCl_2$) enthält, ein Chlorpropylen, $CH_3—CH=CHCl$, liefern, welches von dem Chlorpropylen $CH_3—CCl=CH_2$, das vom Methylchloracetol derivirt, verschieden ist. Dies hat der Versuch in der That bestätigt. — Das Propylidenchlorür, $CH_3—CH_2—CHCl_2$, welches Vf. durch Einwirkung von PCl_5 auf normalen Propylaldehyd (46—48°) in grossen Mengen dargestellt hat, ist eine bei 85—87° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,143 bei 10°. In geschlossenen Röhren einige Stunden lang mit alkoholischem Kali auf 100° erhitzt, giebt es durch Elimination von 1 Mol. Chlorwasserstoff ein Chloropropylen, $CH_3—CH=CHCl$, welches bei 33—35° siedet, während das des Methylchloracetols, $CH_3—CCl=CH_2$, bei 23—25° siedet. Auf —15° abgekühlt, verbindet es sich mit Brom, aber weniger energisch als sein Isomeres und verwandelt sich in ein Dibromür, $CH_3—CHBr—CHClBr$, welches constant bei 177—177,5° siedet, indess das Dibromür $CH_3—CClBr—CH_2Br$, das aus seinem Isomeren entsteht, bei 169—170° (corr.) siedet. Während das Propylidenchlorür und das Methylchloracetol, welche beide Cl_2 in derselben Kohlenstoffgruppe enthalten, sich unter Abgabe von HCl in zwei unter sich isomere reine Chlorpropylene verwandeln, giebt das gewöhnliche Propylenchlorür, $CH_3—CHCl—CH_2Cl$, in welchem die beiden Chloratome zwei benachbarten Kohlenstoffgruppen angehören, unter Verlust von HCl ein Gemenge der beiden vorhergehenden Chlorpropylene, indem die Elimination des Chlors gleichzeitig aber in ungleichem Verhältnisse in beiden Gruppen erfolgt. Ist es das Chlor der äussersten Gruppe, welches mit dem Wasserstoffe der mittleren Grupe austritt, so entsteht das Chlorpropylen $CH_3—CCl=CH_2$; wenn dagegen das Chlor der mittleren Gruppe eliminirt wird, so entsteht das Chlorpropylen $CH_3—CH=CHCl$. So siedet auch das erhaltene Product bei 25—32° und nicht bei 23—25°, wie das Chlorpropylen des Methylchloracetols, mit welchem man es bis jetzt für identisch gehalten hat. Es verhält sich auch zu Wasserstoffsäuren, besonders zu Bromwasserstoffsäure, verschieden. Verbindet es sich mit derselben, so entsteht ausser dem Chlorobromür, $CH_3—CClBr—CH_3$ (Siedep. 92°) eine gewisse Menge eines zweiten Chlorobromürs, $CH_3—CHBr—CH_2Cl$ (Sdp. 110°), dessen Entstehung dem darin enthaltenen Chlorpropylen $CH_3—CH=CHCl$ zuzuschreiben ist, während das Chlorpropylen des Methylchloracetols unter denselben Bedingungen nur bei 92° siedendes Chlorobromür, $CH_3—CClBr—CH_3$, giebt. Dieselben Beobachtungen beziehen sich auch auf das Chlorpropylen, welches Friedel und Silva aus Propylenchlorobromür, $CH_3—CHCl—$

CH_2Br (119—121°) erhalten haben. Letzteres wurde bekanntlich durch Erhitzen von gewöhnlichem Propylenbromür mit Quecksilberchlorid erhalten. Indem sie die Identität dieses Körpers mit dem aus Chloracetol erhaltenen annahmen, hatten sie dennoch bemerkt, dass es bei 25—30° siedet. Es ist in der That ein Gemenge, in welchem das Chlorpropylen CH_2—CCl=CH_2 vorherrscht, aber auch das Isomere CH_2—CH=$CHCl$ (33—35°) enthalten ist. Das Chlorobromür von Friedel und Silva ist also selbst ein Gemenge zweier sehr nahe stehenden Isomeren: CH_2—$CHCl$—CH_2Br (vorwaltend) und CH_2—$CHBr$—CH_2Cl. — Die Einwirkung des Kalis auf das gewöhnliche Propylenchlorür entspricht daher der Doppelspaltung, welche unter denselben Bedingungen das entsprechende Bromür erleidet (1874. 610). Wenn auf die Verbindungen $C_3H_6Br_2$ oder $C_3H_6Cl_2$, welche von ihren beiden Brom-, resp. Chloratomen das eine in einer äusseren, das andere in der mittleren Kohlenstoffgruppe enthalten, Kali einwirkt, so liefert es zugleich zwei Isomere in Folge einer umgekehrten Reaction von der, welche nach dem Vf. im Allgemeinen eintritt, wenn man Wasserstoffsäuren auf Monochlor- oder Monobromverbindungen einwirken lässt, die von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} deriviren. Schliesslich erwähnt Vf., dass das Chlorpropylen des Propylidenchlorürs, ebenso wie das des Methylchloracetols, wenn es durch alkoholisches Kali bei 150° HCl abgiebt, in *Allylen* übergeht und dass das Propylidenchlorür mit alkoholischem Kaliumacetat behandelt, kein entsprechendes Diacetat giebt; das Acetat wirkt wie das Kali selbst und giebt Chlorpropylen, CH_2—CH=$CHCl$, ferner Chlorkalium, Essigsäure u. Essigäther. (C. r. **82**. 377.)

G. Wagner u. **A. Saytzeff**, *Umwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol.* (Ann. Chem. **179**. 313; C.-Bl. 1876. 115.)

J. Kanonnikow und **A. Saytzeff**, Versuch zur *Darstellung von secundärem Alkohol* mit den Radicalen Aethyl und Allyl. (Ann. Chem. **179**. 338; C.-Bl. 1876. 147.)

M. Saytzeff, *Diallylcarbinol.* (Ann. Chem. **179**. 339; C.-Bl. 1876 147.)

N. Grabowsky und **A. Saytzeff**, Ueber *Butylenbromür* und *Butylglykol* aus dem normalen Butylalkohol. (Ann. Chem. **179**. 325; C.-Bl. 1876. 147.)

Nevole, Ueber einen dem Isobutylenbromür (Sdp. 148—149°) entsprechenden *Butylglykol.* Dieser Glykol destillirt zwischen 178—181°. Vf. wird die chemischen und physikalischen Eigenschaften desselben studiren, um die Beziehungen zu dem Butylglykol festzustellen, welchen Wurtz vor längerer Zeit aus Butylenbromür dargestellt hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 193.)

Nevole und **Tscherniak**, Versuche zur *Umwandlung des Cyanäthylens in Butylglykol.* Das Cyanäthylen wurde aus Aethylenbromür dargestellt und dadurch gereinigt, dass man das Rohproduct direct im Vacuum destillirte. Man erhielt die Verbindung in Gestalt einer weissen amorphen, bei 54,5° schmelzenden Masse. Die Vff. sind soeben beschäftigt, das Cyanäthylen durch Hydrogenation in Butylendiamin umzuwandeln und werden demnächst nähere Mittheilungen darüber machen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 193.)

C. Beckerhinn, Zur Kenntniss des *Nitroglycerins* und der wichtigsten *Nitroglycerinpräparate.* Diese Abhandlung enthält: a. die Bestimmung der latenten Schmelzwärme des krystallisirten Nitroglycerins; b. eine Modification der organischen Elementaranalyse zum Zwecke der Analyse des Nitroglycerins; c. die Anwendung der Titrirmethode zur quantitativen Analyse des Nitroglycerins; d. zur Kenntniss und Charakteristik des gefrorenen Nitroglycerins; e. das Verhalten des Nitroglycerins gegen die Einwirkung der Stosskraft. (Wien. Anz. 1876. 48.)

R. Benedikt, Ueber *Mono-* und *Diäthylpyrogallol.* Beide wurden gewonnen durch Einwirkung von Aetzkali und äthylschwefels. Kalium auf Pyrogallussäure in absolutem Alkohol. (Ber. Chem. Ges. **9**. 125.)

A. Rosenstiehl, Ueber die Schwierigkeiten, welche der *Darstellung von reinem Anilin* entgegenstehen. Es bietet sehr grosse Schwierigkeiten, Anilin darzustellen, welches völlig frei von Pseudotoluidin ist. Zur Zeit, als Vf. dieses letztere Alkaloid entdeckte, hat er dessen Gegenwart in allen Anilinen dargethan, besonders aber in dem aus Indigo, welches damals als eins der reinsten galt. Er hat damals auch das Mittel angegeben, um Anilin zu gewinnen, welches weder mit Chlorkalk noch mit Aether und angesäuertem Wasser die für das Pseudotoluidin charakteristische Reaction giebt. Seitdem ist es ihm gelungen, die Empfindlichkeit dieser Probe noch bedeutend zu erhöhen und dadurch wiederum gelang es, Pseudotoluidin selbst in denjenigen Anilinen nachzuweisen, welche zu jener Zeit als völlig rein galten. Er hat nun versucht, auch die letzten Spuren Toluidin zu beseitigen, doch haben sich dabei unerwartete Schwierigkeiten gezeigt, welche er in der vorliegenden Note aufzählt.

1. Um Anilin auf seine Reinheit zu prüfen, stellt man sich eine wässerige Kalilösung davon her. 100 Grm. Wasser von 17° C. lösen 3,2 Grm. davon auf. 10 C.-C. dieser Lösung werden mit 10 C.-C. Chlornatron (erhalten durch Wechselzersetzung einer Chlorkalklösung von 7° B. und einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natrium) gemischt. Das Verhältniss des Chlornatrons kann unbeschadet der Empfindlichkeit von dem einfachen zum doppelten variiren. Die vorübergehende Färbung Runge's macht sich sogleich bemerklich;

man schüttelt mit 10 C.-C. Aether und trennt den ätherischen Auszug von der wässerigen Flüssigkeit, welche man beseitigt. Jener wird mit ein wenig Wasser gewaschen, die Waschwässer werden wiederum mit Aether geschüttelt und der davon getrennte Aether mit der Hauptportion vereinigt. Letztere endlich schüttelt man mit etwas angesäuertem Wasser. Wenn man reines Pseudotoluidin oder Anilin aus Indigo hatte, so nimmt das angesäuerte Wasser die violetrothe Färbung des Pseudotoluidins an; mit gereinigtem Anilin beobachtet man aber keine charakteristische Färbung, d. h. der entstehende Farbstoff ist so gering, dass er durch die gleichzeitig abgeschiedenen braunen Substanzen und den grünblauen Niederschlag, welcher aus Anilin entsteht, verdeckt wird. Diese angesäuerte wässerige Lösung wird nun zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen Aether geschüttelt, welcher die braune Substanz auszieht. Man beseitigt ihn, macht die übrig bleibende wässerige Lösung durch einige Tropfen Kalilösung alkalisch und schüttelt abermals mit Aether, welcher den Farbstoff löst. Endlich beseitigt man den wässerigen Theil dieser Lösung, mischt den ätherischen Theil mit etwas angesäuertem Wasser und überlässt ihn der Ruhe. In den ersten Augenblicken beobachtet man keine Färbung, ein schwacher grünblauer Niederschlag erscheint u. verbirgt die violetrothe Färbung des Pseudotoluidins, aber nach einigen Stunden erscheint letztere in ihrer vollen Schönheit.

2. Reines Anilin, welches Vf. noch von seinen früheren Versuchen besass, wurde in Oxalat umgewandelt, dieses Salz, 4 Mal aus Wasser umkrystallisirt, darauf in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt, in welchem das Oxalat des Pseudotoluidins löslich ist. Letztere Operation wurde 2 Mal wiederholt, doch gelang es nicht, dadurch völlig reines Anilin, welches die Rosafärbung nicht zeigte, zu gewinnen.

3. Benzol (aus Benzoësäure) wurde in Anilin umgewandelt und auch mit diesem erhielt man die charakteristische Reaction des Pseudotoluidins.

4. 50 Grm. gut krystallisirte Anthranilsäure wurden bei 150—160° im Vacuum geschmolzen; farbloses Anilin destillirte in Wasser über. Die Ausbeute betrug 60 p. c. Die Spaltung ist sehr glatt, aber ungeachtet dessen gab das Product die Pseudotoluidinreaction.

5. 20 Kgrm. krystallisirtes Benzol (Schmelzp. +4,2°) wurden geschmolzen, durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht, abgepresst und diese Operation während des Winters 1872—1873 6 Mal wiederholt. Der Schmelzpunkt stieg dadurch auf +5,5° C. und blieb stationär. Es blieben zuletzt nur 5 Kgrm. Benzol, welche man in Fractionen zum Krystallisiren brachte. Die Mutterlauge und die Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt. Solches Benzol wurde in Anilin verwandelt, das Oxalat desselben 3 Mal aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch kaustisches Natron zersetzt, aber auch dieses Anilin zeigte stark die Pseudotoluidinreaction. Es wurden nun weitere Versuche gemacht, um das letztere völlig zu beseitigen.

6. Zuerst benutzte man die Löslichkeit des Pseudotoluidins in Wasser, von welchem 100 Thle. bei 17° 1,3 Thle. lösen. Durch 6 Mal hintereinander wiederholte Waschungen ging die Hälfte des Anilins in die Waschwässer über; was übrig blieb, gab eine Reaction, deren Intensität etwa nur noch halb so gross war als ursprünglich, doch war es nicht möglich, diese Grenze durch neue Waschungen zu überschreiten. Fractionirte Sättigung durch Schwefelsäure mit darauf folgender Destillation im Vacuum gab keine besseren Resultate.

7. Bekanntlich bräunt sich das Anilin, wenn man es der Luft aussetzt; wenn man es genau mit einer Säure sättigt, so tritt ein Moment ein, wo sich die ganze Masse rosa färbt; diese Färbung rührt von dem Pseudorosanilin her, welches durch langsame Oxydation in der Kälte entstanden ist. Vf. suchte diese Reaction zu benutzen, um das Pseudotoluidin zu beseitigen. Nach den vorläufigen Versuchen ergab sich, dass es am besten ist, warme Luft durch das Anilin zu leiten, und deshalb wählte Vf. folgendes Verfahren. Man brachte das Anilin in einen Ballon, der mit Filtrirpapier vollgestopft war, und durchtränkte letzteres vollständig mit der Substanz, um eine möglichst grosse Oberfläche zu erzielen. Der Ballon wurde 3 Monate lang offen in die Sonne gesetzt und während dieser Zeit öfter geschüttelt. Dann schloss man ihn mit einem Ableitungsrohr und destillirte im Vacuum aus dem Oelbade das Anilin über. Das hiernach zurückbleibende Papier färbte sich mit Essigsäure lebhaft rosa (Rosanilin); das gewonnene Anilin gab immer noch, obgleich sehr schwach, die Pseudotoluidinreaction.

Hiernach ergiebt sich, dass weder durch wiederholte Krystallisation der Anilinsalze oder der Substanzen, die zur Anilinbereitung dienen (Anthranilsäure und Benzol), aus Wasser, Alkohol oder Aether eine Reinigung von Pseudotoluidin möglich ist. Nur die chemische Wirkung der Luft führt zu einem annähernd günstigen Resultate. Aus der hierdurch dargethanen Schwierigkeit, das Pseudotoluidin zu beseitigen, kann man auf diejenige schliessen, welche die Beseitigung des Toluidins darbieten mag, obgleich die Gegenwart desselben in Ermangelung einer ebenso empfindlichen Reaction nicht dargethan werden kann. Diese Versuche zeigen von Neuem, dass die Reinheit selbst derjenigen Körper,

welche mit der äussersten Sorgfalt dargestellt worden sind, immer nur eine relative ist. (C. r. **82**. 380.)

Rich. Meyer, Vorläufige Mittheilung über die *Bildung von Anilinschwarz*. Vf. theilt mit, dass er durch Einwirkung von übermangans. Kali auf Anilin Anilinschwarz erhalten hat. Die Mittheilungen von Coquillion und Goppelsröder gingen ihm erst während der Untersuchung zu; dagegen konnte ihm die Arbeit von Guyard (S. 120), welche im 2. Januarhefte des Bull. la de Soc. chim. de Paris veröffentlicht ist, zur Zeit seiner Untersuchung nicht bekannt sein. (Ber. Chem. Ges. **9**. 141.)

P. Spica, Ueber *Paratoluylamid*. Aus den Rückständen der Bereitung von Paratolunitril mittels Destillation von Paratoluylsäure mit Kaliumsulphocyanat (1875. 341) hat Vf. neben viel unveränderter Säure auch eine gewisse Menge von Paratoluylamid $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO.NH_2\end{cases}$ abscheiden können. Die Säure wurde mit Ammoniak ausgezogen und das rückständige Amid aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet sehr feine, abgeplattete Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, Chloroform und Benzin, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bei 135—136° schmelzen. Mit Salzsäure in geschlossener Röhre auf 200° erhitzt, bildet sich Paratoluylsäure. Orthotoluylamid schmilzt nach Weith bei 138°, das isomere Tolylformiamid nach A. W. Hofmann bei 50°. (Gazz. chim. **5**. 393; Ber. Chem. Ges. **9**. 82.)

Osc. Doebner, *Constitution der Diphenyldisulphosäure* u. ihrer Umwandlungsproducte. (Ber. Chem. Ges. **9**. 129.)

E. Ullrich und **H. von Perger**, Ueber *Anthraxanthinsäure*. Die Vff. theilen mit, dass sie im September vorigen Jahres einen Körper erhalten haben, den sie seiner nahen Beziehung zur Anthraflavinsäure wegen mit dem Namen Anthraxanthinsäure bezeichnet haben. Ein Artikel darüber sei an Rosenstiel zur Veröffentlichung übersandt worden. Jetzt vermuthen sie, dass die Säure mit der von Schunk u. Römer (S. 149) dargestellten mit der Anthraflavinsäure isomeren Säure identisch ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 131.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. Mercadante, Ueber die vermeintliche *Transformation von Cellulose in Gummi*. Vf. hat Versuche angestellt, welche ihn zu dem Resultate führen, dass das Gummi, im Widerspruch mit früheren Angaben, kein Umwandlungsproduct der Cellulose ist. (Gazz. chim. **5**. 408; Ber. Chem. Ges. **9**. 83.)

M. Adeles, *Verbreitung des Glykogens im thierischen Organismus*. Im nicht embryonalen Thierkörper wurde Glykogen bisher ausser in der Leber und den quergestreiften Muskeln nur an sehr wenigen Stellen nachgewiesen. Vf. hat gefunden, dass die normale Milz, sowie die Lunge und Niere von Hunden, die er drei Tage vor dem Versuche mit Brot gefüttert hatte, Glykogen enthalten. Weiteres hierüber, sowie über das allgemeine physiologische und chemische Verhalten des Glykogens wird er später veröffentlichen. (Med. C.-Bl. **14**. 84.)

A. Heynsius, Ueber *Cholecyanin* und *Choletelin*. Gegenüber den Angaben von Maly bleibt Vf. dabei, dass das durch Behandlung von Bilirubin mit Natriumamalgam entstehende Urobilin und das durch schwache Oxydationsmittel aus dem Cholecyanin entstehende Choletelin identisch seien, wie Stokvis angiebt. In beiden Fällen handle es sich um Spaltungsproducte der Gallenfarbstoffe, welche nicht nothwendig Reductions- und Oxydationsproducte darstellen. Auf die von Maly gefundenen Unterschiede in der Elementarzusammensetzung glaubt Vf. kein Gewicht legen zu müssen, da die Reinheit der analysirten Producte zweifelhaft sei. (Pflüg. Arch. **10**. 246; Med. C.-Bl. **14**. 80.)

Cl. Bernard, Kritische Untersuchung über die *Bildung des Zuckers im thierischen Organismus*. (C. r. **82**. 114.)

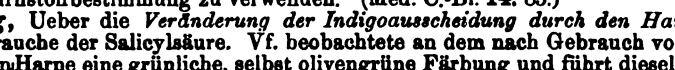
A. und **G. De Negri**, Ueber den *Purpur aus Murex trecuculus*. Die Vff. theilen mit, dass derselbe aus zwei Farbstoffen besteht, deren einer Indigo ist, welchen sie daraus rein dargestellt haben. Während der Saft von M. trec. an der Luft sich auch im Dunkeln färbt, ist dies bei demjenigen aus M. brandaris nur am Lichte der Fall; letztere scheint also andere Farbstoffe zu enthalten. Den grünen Farbstoff aus Elyria viridis fanden sie mit Chlorophyll übereinstimmend. Auch mit Studien über den Farbstoff der Aplydien sind sie beschäftigt. (Gazz. chim. **5**. 437; Ber. Chem. Ges. **9**. 84.)

Im. Munk, Ueber die *Harnstoffverbindung in der Leber etc.* Vf. hat vergleichende Untersuchungen des Harnstoffgehaltes im Blut und der Leber desselben Thieres angestellt. Der Harnstoff wurde aus dem Blut- resp. Leberextract zuerst durch Fällung mit Liebig'scher Lösung abgeschieden; dieser Niederschlag mit H_2S zersetzt und im Filtrat alsdann nach der Bunsen'schen Methode durch Erhitzen mit Chlorbarium und Ammoniak der Harnstoff bestimmt. Die Leber wurde mit Alkohol verrieben, sonst wie beim Blute verfahren. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Blut	Leber
Hund	I. 0,053 p. c.	0,039 p. c.
„	II. 0,052	0,046
„	III. 0,024	0,020
„	IV. 0,041	0,030

Bei Versuch IV waren die Extractivstoffe aus der Flüssigkeit durch Fällen mit Bleiessig entfernt. In allen Fällen war also der Harnstoffgehalt der Leber geringer, als der des Blutes, es liegt somit kein Grund vor, die Leber als Stätte der Harnstoffbildung anzusehen. Eines besonderen Nachweises bedurfte es noch, dass nicht auch andere Substanzen durch die ammoniakalische Chlorbariumlösung zersetzt werden konnten, somit die Harnstoffzahl fälschlich zu hoch ausfiel. Eine Reihe von Substanzen liess sich ausschliessen, weil sie in der der Zersetzung unterworfenen Flüssigkeit nicht enthalten sein konnten. Nur das Kreatinin kommt hier in Betracht, doch ist seine Menge im Blute sehr gering, so dass man es für normale Verhältnisse kaum zu berücksichtigen braucht; anders in Fällen, wo Harnstoffverbindungen nach experimenteller Unterdrückung der Harnsecretion oder in urämischen Zuständen ausgeführt werden sollen: Vf. empfiehlt, alsdann im alkoholischen Auszug das Kreatinin durch Chlorzink zu fällen und das Filtrat zur Harnstoffbestimmung zu verwenden. (Med. C.-Bl. **14.** 85.)

S. Wolfberg, Ueber die *Veränderung der Indigoausscheidung durch den Harn* bei innerlichem Gebrauche der Salicylsäure. Vf. beobachtete an dem nach Gebrauch von Salicylsäure entleerten Harne eine grünliche, selbst olivengrüne Färbung und führt dieselbe auf reichen Gehalt an Indican zurück. Versetzt man den Harn mit Salzsäure und Chlorwasser und filtrirt, so bleibt auf dem Filter eine ansehnliche Menge Indigo zurück. Vf. ist der Ansicht, dass sich beim Zusammentreffen von Salicylsäure und Glykokoll im Körper ausser Salicylsäure auch eine Substanz von der Formel $C_9H_9NO_2$ bilde, welche nur H_2O abzugeben brauche, um in Oxindol überzugehen. Vom Oxindol ist es bekannt, dass es den Indicangehalt vermehrt. Für die erwähnte Umsetzung giebt Vf. folgende Formel:



Den normalen Gehalt an Indican leitet Vf. von der wahrscheinlich neben der Benzoësäure im Körper vorkommenden Oxybenzoësäure ab. (Med. C.-Bl. **14.** 126.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Groth, Ueber die *Elasticität des Steinsalzes.* (Pogg. Ann. **157.** 115.)

H. A. Sadebeck, *Studien* aus dem *mineralogischen* Museum der Universität Kiel. (Pogg. Ann. **156.** 554.)

Friedel, Ueber den *Gastaldit.* Vf. hatte Gelegenheit, dieses von Strüver beschriebene und von Cossa analysirte Mineral (1875. 630) mit Proben eines Glaukophans von Syra und eines anderen von Neu-Caledonien zu vergleichen, welch letzterer mit dem vorigen identisch war. Der Gastaldit unterscheidet sich von dem Glaukophan nur durch die Grösse seiner Krystalle. Er zeigt dieselben Reactionen vor dem Löthrohre, den gleichen Dichroismus, dieselben optischen Eigenschaften und dieselben Winkel. Die Differenzen in den Analysen können durch Beimengungen erklärt werden (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 146.)

Schrauf, Ueber einige *neue Minerale* aus den Graphitlagern von Mugrau. Vf. fand bei vorjähriger Bereisung des südlichen Böhmerwaldes an dem genannten Orte ein neues Mineral, welches er *Ihleit* nennt. Dasselbe ist $Fe_2S_2O_{12} + 12H_2O$ u. kommt als gelbe Ausblühung auf Graphit vor. Ferner fanden sich daselbst sowohl *Calcitkrystalle* (R^{13}—R^{15}) auf chrysoprasähnlichem Quarze, als auch gelber *Chloropal* unter bemerkenswerthen Verhältnissen im Graphitlager. Anschliessend hieran berichtet der Vf. über *Analcim;* von welchem Minerale neue Vorkommnisse aus der Gegend von Friedeck die Möglichkeit boten, dasselbe genau krystallographisch zu bestimmen. Es ergaben sich am Analcim ähnlich wie bei Leucit Abnormitäten, welche mit dem tesseralen Systeme im Widerspruche stehen. Selbst an den scheinbar einfachsten Krystallen ist mehrfache Zwillingsbildung vorhanden, erkennbar an dem constanten Werthe 89° 30′ für den Winkel zweier Würfelflächen. Diese Zwillingslage setzt ein Doma mit dem Winkel 44° 45′ und ein Axenverhältniss 1 : 0,991 vor. Die Differenzen sind somit weit geringer als jene, welche Leucit in seinen Abweichungen gegen das tesserale System zeigt. Dass die optischen Verhältnisse des Analcims von jenen wahrhaft einfach brechender Körper differiren, ist schon durch Brewster beobachtet worden. (Wien. Anz. 1876. 50.)

A. Cossa, Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger italienischer Mineralien und Gesteine. (Gazz. chim. **5.** 372.)

H. Vohl, Die *Bestandtheile des Mineralwassers der Birresborner Quelle* nach der neuen Brunnenfassung. Im Anschluss an seine frühere Notiz (1875. 473) theilt Vf. die Resultate

mit, welche die chemische Analyse dieses Wassers nach der in letztem Sommer vorgenommenen Fassung der Quelle ergeben hat. 10 Liter enthalten:

Doppelkohlens.	Kali	0,9268	Jodnatrium	0,0016
„	Natron	19,6761	Schwefels. Natron	1,2075
„	Lithion	2,0988	Thonerde	0,3925
„	Magnesia	9,1126	Kieselsäure	0,2501
„	Kalk	2,2680	Manganoxydul	Spuren
„	Eisenoxydul	0,0242	Chlorcäsium	„
Chlornatrium		2,5437	Chlorrubidium	„
Bromnatrium		0,0031	Phosphorsäure	„

Der Abdampfrückstand, direct bestimmt und bei 100° getrocknet, betrug 27,0900 p. c. Der Gehalt an freier Kohlensäure betrug in 10 Liter 6,1185 bei 0° C. und 760 Mmtr.; Lufttemperatur 13°, Wassertemperatur 11°. (Ber. Chem. Ges. **9.** 20.)

8. Technische Chemie.

A. Scheurer-Kestner, Ueber die *Zusammensetzung der Gase von der Röstung der Pyrite.* Vf. richtet sich im Wesentlichen gegen die von Bode (1875. 795) erhobene Kritik seiner früheren Untersuchungen (1873. 402). Zuvörderst theilt er mit, dass er nach Einsichtnahme des Plattner'schen Werkes, welches ihm zur Zeit seiner Untersuchungen unbekannt war, sich von der Uebereinstimmung der Versuche dieses Chemikers mit den seinigen überzeugt habe mit der einzigen Ausnahme, dass Plattner angiebt, es bilde sich bei der Einwirkung von trockener luftfreier schwefliger Saure auf rothglühendes Eisenoxyd Schwefelsäure, was er (Vf.) unter seinen Versuchsbedingungen nicht habe beobachten können. Die weitere Ausführung ist gegen den zweiten Theil der Bode'schen Kritik gerichtet, in welchem Letzterer zu beweisen sucht, dass Vf. einen beträchtlichen Irrthum in der numerischen Interpretation seiner analytischen Resultate begangen habe. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 168; Pol. J. **219.** 512.)

H. Schwarz, Untersuchungen über den *Kaïnit* von Kalusz (Galizien). Die Resultate dieser eingehenden Untersuchungen sind folgende: 1. Kaïnit enthält durchschnittlich 50 p. c. Schönit, 24—30 p. c. Chlornatrium, 13—15 p. c. Chlormagnesium. 2. Eine Trennung durch kaltes Wasser, sowie durch das Krystallisations- und Soggeverfahren ist schwierig; höchstens lässt sich das Chlormagnesium zum Theil ellminiren, was bei späteren Operationen vortheilhaft ist. 3. Auch durch Behandlung in der Kälte, wobei Glaubersalz auskrystallisirt, oder in der Glühhitze mit Wasserdampf, endlich durch Glühen mit Kohle ist eine vollkommene Eliminirung der Magnesiaverbindungen nur schwer zu erreichen. 4. Durch CaO,SO_3 gebrannt, als Gussgyps oder als Naturgyps lässt sich Kalisulphat in Verbindung mit Kalk fällen. Ein Ueberschuss an Gyps ist wünschenswerth. Gegenwart von Chlormagnesium hindert die Fällung zum Theil. 5. Das Kali-Kalksulphat zerfällt durch kochendes Wasser in sich lösendes schwefelsaures Kali und in wieder zu benützenden Gyps. (Pol. J. **219.** 345.)

Ant. Guyard (Hugo Tamm), *Metallurgie des Silbers* auf nassem Wege. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 99.)

F. Schwackhöfer, *Untersuchung der Biere*, die in Wien getrunken werden. (Pol. J. **219.** 147.)

A. Herzen, Ueber Mittel zur *Aufbewahrung rohen Fleisches.* Vf. benutzt dazu rohe Borsäure, welche durch Zusatz von Borax in Wasser löslicher gemacht wird. Die Wirkung dieser Lösung wird durch Zusatz von etwas Kochsalz und Salpeter erhöht und hierdurch namentlich die Erhaltung des frischen Aussehens des Fleisches befördert. — Die Beschreibung des Patentes, welches Vf. in England genommen hat, giebt an: 150 Borsäure, 30 Borax, 15 Kochsalz, 5 Salpeter auf 2000 Thln. Wasser; darin bleibt das Fleisch 24—36 Stunden und wird dann in Fässer gepackt etc. (Ber. Chem Ges. **8.** 822.)

H. Norden, Ein sehr *ausgiebiges Goldbad* erhält man in folgender Weise: Gold wird in Königswasser gelöst, die saure Lösung eingedampft und der trockene Rückstand weiter erhitzt, bis er sich zum Theil zersetzt hat. Nach dem Kaltwerden löst man ihn in Salzsäure, filtrirt das nicht wieder gelöste metallische Gold ab und dampft die Lösung vorsichtig ein. Das zurückbleibende Goldsalz wird in Wasser gelöst und mit etwas Kalkwasser versetzt. Dies Goldbad tont dreimal soviel Bilder als andere Bäder mit der gleichen Menge Gold. (Phot. Arch. **17.** 47.)

H. Fritz, Ueber die *Ausnutzung der Brennstoffe.* (Pol. J. **219.** 185.)

Ant. Guyard (Hugo Tamm), Analyse eines *Kalkes*, der zur *Reinigung von Leuchtgas* gedient hatte. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 103.)

Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf einige Amide,

von

Alfr. Kretzschmar.

Die Untersuchungen von Chancel, Wurtz, Hofmann und einigen anderen Chemikern haben uns mit einer Reihe von Harnstoffen und anderen Amiden bekannt gemacht, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale substituirt sind. Zinin (C.-Bl. 1854. 426) und Moldenhauer (C.-Bl. 1855. 349) haben zuerst gezeigt, dass im Harnstoffe ein Atom Wasserstoff auch leicht durch Säureradicale (einfach durch Einwirkung des betreffenden Säurechlorides auf Harnstoff unter Salzsäureabspaltung) ersetzt werden kann. Seitdem hat man öfters derartige Substitutionsproducte dargestellt. So erhielt Nencki (C.-Bl. 1873. 547) durch Behandlung von Sulphoharnstoff mit Essigsäureanhydrid Acetylsulphoharnstoff. Pike (C.-Bl. 1873. 566) liess Benzoylchlorid auf den Sulphoharnstoff einwirken und stellte auf diese Weise Benzoylsulphoharnstoff dar. Doch ist auch diese Versuchsreihe noch längst nicht zu Ende geführt. So einfach sich hierbei im Allgemeinen der chemische Process zu gestalten scheint, durch den man zu den erwähnten und ähnlichen Substitutionsproducten gelangt, hielt Vf. es immerhin noch für der Mühe werth, das Verhalten einiger anderer Amide als der bis jetzt untersuchten, namentlich des in vieler Beziehung so interessanten Urethans und Oxamethans, gegen Säurechloride zu studiren, um so mehr, als er sich durch einige vorläufige Versuche überzeugt hatte, dass diese Reaction nicht immer so einfach verläuft, wie zu erwarten war.

1. *Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan.* — Der Versuch wird am zweckmässigsten in folgender Weise ausgeführt. Aequivalente Mengen Acetylchlorid und Urethan werden in zugeschmolzene Röhren eingeschlossen und auf ca. 110° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren ist der Inhalt völlig zu einer etwas gelblichen Krystallmasse erstarrt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck, der von Salzsäuregas herrührte. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgeschüttelt, worin er sich fast ganz auflöste (der in Aether unlösliche Theil war im Wesentlichen Salmiak) und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab folgende Resultate. Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei vorgenommen: 45,78 p. c. C, 7,3 p. c. H und 10,28 p. c. N, welche Zahlen mit der Formel des Acetylurethans $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO)\end{matrix}$ übereinstimmen.

Berechnet waren 45,8 p. c. C, 6,9 p. c. H, 10,7 p. c. N und 36,6 p. c. O.

Der Process ist daher einfach entsprechend der folgenden Gleichung vor sich gegangen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + CH_3COCl = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + HCl.$$

Der Körper ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, löst sich aber auch in Wasser und krystallisirt in schönen, strahlenförmig gruppirten seidenglänzenden Nadeln. Der Schmelzp. liegt bei 77—78°. Nach dem Schmelzen erstarrt der Körper wieder strahlig krystallinisch. Die Lösungen reagiren vollständig neutral.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Durch Einwirkung von Kali auf das Acetylurethan hoffte Vf. acetylcarbaminsaures Kali zu erhalten:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + KOH = CO\begin{matrix}OH\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + C_2H_5OH$$

und von diesem vielleicht zur Acetylcarbaminsäure selbst zu gelangen. Doch schei-

das Acetyl in dem Körper sehr wenig fest gebunden zu sein. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des Acetylurethans mit alkoholischer Kalilösung, so entsteht alsbald ein weisser Niederschlag; dabei tritt deutlich der Geruch des Essigäthers auf. Ebenso wird Ammoniak frei. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen, in Wasser gelöst und daraus umkrystallisirt. Mit Salzsäure brauste der so erhaltene Körper stark auf. Die Kaliumbestimmung ergab 56,1 p. c. K.

Jedenfalls ist hier kohlensaures Kali entstanden, welches 56,5 p. c. K enthält. Die Zersetzung ist daher nach folgender Formelgleichung vor sich gegangen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO\end{matrix} + 2KOH = K_2CO_3 + CH_3COOC_2H_5 + NH_3.$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. — Es stand zu erwarten, dass man durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetylurethan Acetylharnstoff nach folgender Gleichung erhalten würde:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt alkoholisches Ammoniak gar nicht ein. Erhitzt man aber die beiden Körper im zugeschmolzenen Glasrohre längere Zeit bis gegen 100°, so geht die Zersetzung vor sich. Beim Oeffnen der Röhre ist ein starker Geruch nach Essigäther bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und dann in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht. Die Krystalle erwiesen sich als Urethan. Die Analyse ergab 40,42 p. c. C und 8,01 p. c. H. Das Urethan enthält 40,45 p. c. C und 7,86 p. c. H.

Wir sehen also, dass sich auch hier das Acetyl wieder abgespalten hat u. Urethan zurückgebildet worden ist. Der Zersetzungsprocess lässt sich daher durch die Formelgleichung

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$$

ausdrücken.

Das Ammoniak hat aber an der Zersetzung keinen directen Antheil genommen.

2. *Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxamethan.* — Schliesst man äquivalente Mengen Acetylchlorid und Oxamethan in Röhren ein und erhitzt auf 120—130°, so erhält man unter Austritt von Salzsäure Acetyloxamethan:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH_2\end{matrix} + CH_3COCl = \begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH(CH_3CO)\end{matrix} + HCl.$$

Der ziemlich stark gebräunte Röhreninhalt wurde in Aether gelöst und durch öfteres Kochen mit Thierkohle und Filtriren gereinigt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb immer ein stark saurer Syrup, der ausserordentlich schwer zum Krystallisiren zu bringen war. War er aber einmal erstarrt, so hielt es nicht schwer, die Masse umzukrystallisiren. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren erhielt Vf. den Körper vollständig rein. Die Analyse ergab 45,3 p. c. C, 5,9 p. c. H und 9,1 p. c. N. (Ber. 45,2 C, 5,66 H, 8,8 N und 40,34 p. c. O.)

Das Acetyloxamethan krystallisirt in schönen, concentrisch strahlenförmigen Nädelchen, die bei 54° schmelzen und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind. Sein Verhalten zu Kali und Ammoniak ist ganz ähnlich dem des Acetylurethans.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. — Setzt man zu einer Lösung des Körpers in absolutem Alkohol alkoholische Kalilauge, bis die Flüssigkeit eben anfängt alkalisch zu reagiren, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Auf dem Filter

gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt, ergab derselbe die dem essigsauren Kali zukommende Menge Kalium 39,8 p. c. K. Essigsaures Kali verlangt 39,79 p. c. K. Wurde die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit weiter mit Kalilauge versetzt, so gab sie wieder einen Niederschlag, der sich durch seine Reaction mit Chlorcalcium und Essigsäure als oxalsaures Kali erwies. Die Zersetzung ist daher nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH(CH_3CO)\end{matrix} + 3\,KOH = CH_3COOK + \begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + C_2H_5OH + NH_3.$$

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. — Ammoniak wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Acetyloxamethan ein. Man erhält ebenfalls nicht, wie Vf. erwartet hatte, Acetyloxamid; sondern die Verbindung zerfällt vollständig. Uebergiesst man den Körper mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich sofort ein weisses Pulver ab, das nichts weiter als Oxamid ist. Die Analyse ergab 27,4 p. c. C und 4,67 p. c. H.

Die Formel des Oxamides verlangt 27,3C und 4,5 p. c. H.

Aus der vom Oxamid abfiltrirten Lösung schied sich nach dem Eindampfen eine schmierige Krystallmasse aus, welche im Wesentlichen Acetamid war, wie einige, freilich nur qualitative Versuche bestätigten.

Die Zersetzung kann demnach durch die Formelgleichung ausgedrückt werden:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH(CH_3CO)\end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + CH_3CONH_2 + C_2H_5OH.$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich das Acetylurethan und das Acetyloxamethan ähnlich wie der Acetylharnstoff verhalten, der durch Kali in essigsaures Kali, kohlensaures Kali und Ammoniak zerlegt wird.

3. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan.* — Dieser Process verläuft in ganz unerwarteter, viel interessanterer Weise als die beiden vorigen. Man führt den Versuch am besten folgendermaassen aus. Aequivalente Mengen Urethan und Benzoylchlorid werden in einem Kölbchen, das mit langem Kühlrohre versehen ist, im Oelbade erhitzt. Etwas über 140° beginnt die Einwirkung, welche bei 150° sehr heftig wird. Salzsäure entweicht in Strömen. Nebenher ist aber auch Kohlensäure in beträchtlicher Menge nachzuweisen. Man steigert die Temperatur allmälig auf 160°, bis keine Salzsäure mehr entweicht und unterbricht dann die Reaction. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken, fast ganz festen Krystallbreie. Derselbe wurde nach einander mit Aether, Alkohol und Wasser behandelt. Aether nahm fast nichts davon auf. Beim Kochen mit einer hinreichenden Menge Alkohol löste sich aber fast die ganze Masse bis auf einen geringen Rückstand, der sich als Salmiak erwies. Nach dem Erkalten der Lösung erstarrte dieselbe völlig zu einem Netzwerke feiner, verfilzter, äusserst zarter und leichter Nädelchen. Man trennt den Alkohol von den Krystallen, indem man die filzige Masse auf einem Trichter mit Platinconus mittels einer Wasserluftpumpe absaugt. Nachher presst man die Masse gut zwischen Fliesspapier ab und krystallisirt noch einige Male um. Man erhält so den Körper vollständig rein. Es ist rathsam, bei der Darstellung desselben nicht zu grosse Portionen auf einmal in Reaction treten zu lassen und die Temperatur nicht zu hoch zu treiben, da man sonst immer durch überwiegende Bildung der Nebenproducte (Salmiak, Kohlensäure, etwas Benzoësäureäther) einen empfindlichen Verlust an Substanz erleidet. Vf. wendete bei seinen Versuchen auf etwa 15 Grm. Urethan 23 Grm. Benzoylchlorid an.

Die Analyse des Productes ergab im Mittel von zwei Bestimmungen 56,15 C, 5,35 H und 11,74 N.

Es geht aus diesen analytischen Resultaten genugsam hervor, dass wir es hier nicht mit einem Benzoylurethan zu thun haben, denn dieses enthält nach zwei B-

stimmungen im Mittel 56,15 C, 5,35 H und 17,75 N (ber. 62,5 C, 5,2 H und 7,3 N). Vielmehr lässt sich daraus die empirische Formel $C_{11}H_{12}N_2O_4$ berechnen, welche verlangt: 55,9 C, 5,1 H, 11,8 N und 27,2 O.

Die eben aufgestellte empirische Formel lässt sich leicht erklären, wenn wir annehmen, dass bei der Reaction des Benzoylchlorids auf Urethan 2 Mol. Urethan in Wirkung getreten sind und dass dabei eventuell auch noch Alkohol frei geworden ist. Die mitgebildete Kohlensäure, der Salmiak u. die geringe Menge Benzoësäureäther sind jedenfalls einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Somit kann der Process einfach durch folgende Formelgleichung dargestellt werden:

$$2\left[CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right] + C_6H_5COCl = C_{11}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5OH + HCl.$$

Der neue Körper liesse sich dann als ein Allophansäureäther auffassen, in welchem ein Atom Wasserstoff der Amidogruppe durch Benzoyl ersetzt ist und würde zu schreiben sein:

$$NH\begin{matrix}CONH(C_6H_5CO)\\COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Jedenfalls ist ein derartiger Verlauf des Processes wieder ein Beweis für die nahen Beziehungen zwischen Carbaminsäure- und Allophansäureäthern, die ja schon bei so vielen anderen Gelegenheiten aufgefunden worden sind.

Die nachstehend verzeichneten Versuche beweisen, dass wir es in der That mit einem solchen Körper zu thun haben.

Der erhaltene Körper ist in siedendem Alkohol leicht in ziemlicher Menge löslich. In kaltem Alkohol, Aether und Wasser löst er sich fast nicht. Der Schmelzp. liegt bei etwa 163°. Der Benzoylallophansäureäther besitzt eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit. Die Krystallmasse hat nach dem Abpressen ein asbestartiges Aussehen und zeigt starken Seidenglanz. Die Lösungen des Körpers reagiren vollständig neutral.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Weder wässerige, noch alkoholische Kalilösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und bei schwachem Erhitzen auf den Körper ein. Kocht man aber eine Portion davon mit alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine Krystallmasse, die aus benzoësaurem und kohlensaurem Kali besteht. Beim Kochen löst sich das benzoësaure Kali und nur kohlensaures Salz bleibt zurück. Die getrocknete Masse braust mit Salzsäure stark auf. Aus der Lösung krystallisirt benzoësaures Kali. Die Kaliumbestimmung ergab 24,5 p. c. K, während das benzoësaure Kali 24,4 p. c. K enthält. Die Zersetzung ist also leicht durch folgende Formelgleichung auszudrücken:

$$NH\begin{matrix}CONH(C_6H_5CO)\\COOC_2H_5\end{matrix} + 5KOH = C_6H_5COOK + C_2H_5OH + 2K_2CO_3 + 2NH_3.$$

Ganz analog wirkt Barytwasser bei längerem Kochen.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. — Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht auf den Körper ein. Erhitzt man aber den Benzoylallophansäureäther in zugeschmolzenen Röhren etwa eine Stunde lang mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, so erfolgt Zersetzung. Es war sehr wahrscheinlich, dass man hier, wenn unser Körper in der That benzoylirter Allophansäureäther ist, Benzoyldiuret nach der Gleichung

$$NH\begin{matrix}CONH(C_6H_5CO)\\COOC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = NH\begin{matrix}CONH(C_6H_5CO)\\CONH_2\end{matrix} + C_2H_5OH$$

erhalten möchte. Letzteres bildet sich indess nicht, sondern die Reaction findet unter vollständigem Zerfallen der Verbindung Statt.

Beim Oeffnen der Röhren war der Geruch nach Benzoësäureäther bemerkbar. Aus der Lösung krystallisirte nach dem Einengen ein Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren analytische Resultate ergab, die zuerst nicht in Einklang mit der Zersetzung zu bringen waren. Ein Versuch ergab jedoch bald, dass der Körper im Wesentlichen Allophansäureäther sei. Als nämlich etwas von der Substanz auf Platinblech erhitzt wurde, verflüchtigte sie sich unter Bildung der für den Allophansäureäther so charakteristischen Flocken. Derselbe war aber mit etwas Benzamid (gebildet durch Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks auf den abgespalteten Benzoësäureäther) gemengt, welches sich wegen seiner fast ganz gleichen Lösungsverhältnisse ausserordentlich schwer vom Allophansäureäther trennen lässt. Daher konnten die Analysen auch nur ungenaue Resultate liefern. Das einzige Mittel, die Krystalle rein zu erhalten, war, den Körper öfters mit Aether zu waschen, welcher eine geringe Menge Benzamid aufzunehmen vermag. Man erhält dann den Körper rein. Die Verbrennung ergab 36,5 p. c. C und 6,5 p. c. H. Allophansäureäther enthält 36,4 p. c. C und 6,1 p. c. H.

Der Benzoësäureäther konnte dadurch leicht nachgewiesen werden, dass die Mutterlauge mit Kali verseift, das erhaltene Kalisalz in das Silbersalz verwandelt u. darin das Silber bestimmt wurde. Die Silberbestimmung ergab 46,8 p. c. Ag. Benzoësaures Silber verlangt 47,16 p. c. Ag.

Das Ammoniak nimmt demnach, ähnlich wie bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetylurethan, keinen directen Antheil an der Zersetzung. Es spaltet sich einfach Benzoësäureäther ab und erst auf diesen wirkt das Ammoniak zersetzend, indem es Benzamid bildet; der Benzoësäureäther würde ganz in Benzamid umgewandelt werden, wenn man die Einwirkung noch länger, als oben angegeben, vor sich gehen liesse. Die Reaction des alkoholischen Ammoniaks auf unseren Körper ist demnach auf folgende Weise verlaufen:

$$NH\begin{matrix}CONH(C_6H_5CO)\\CO.OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH = NH\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5COOC_2H_5.$$

Man sollte meinen, dass Alkohol allein die nämliche Zersetzung bewirken könnte. Doch ergab ein Versuch, bei dem einige Gramm Benzoylallophansäureäther mehrere Stunden lang mit Alkohol allein im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt wurden, in dieser Hinsicht keine Resultate.

Trockne Destillation des Benzoylallophansäureäthers. Allophansäureäther zerfällt bekanntlich bei der trockenen Destillation in Cyanursäure u. Alkohol. Ist unser Körper wirklich ein Benzoylallophansäureäther, so muss er beim Erhitzen für sich in analoger Weise zersetzt werden. Man erhitzt eine Portion des Körpers in einem Probirröhrchen im Oelbade allmälig auf 210°. Kurz nachdem die Masse geschmolzen, geräth die Flüssigkeit in heftiges Aufwallen u. gleich darauf erstarrt sie wieder fast vollständig zu einer Krystallmasse. Man unterbricht jetzt die Reaction und lässt erkalten. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgekocht. Die Krystallmasse löste sich dabei fast vollständig auf; es setzten sich indess Oeltropfen zu Boden, die sich schon durch ihren Geruch als Benzoësäureäther erwiesen. Sie wurden mit Kali verseift, aus dem erhaltenen Kalisalze die Benzoësäure durch Salzsäure frei gemacht und der Schmelzpunkt bestimmt. Er lag bei 120°.

Aus der von den Oeltropfen abgegossenen, sauer reagirenden Flüssigkeit fielen alsbald schöne kleine Kryställchen aus, die sich durch die bekannte Bildung eines violetten Niederschlages mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak als Cyanursäure erwiesen. Die Zersetzung lässt sich daher einfach durch die Gleichung ausdrücken:

$$3\left[NH\begin{matrix}CONH(C_6H_5CO)\\COOC_2H_5\end{matrix}\right] = 2[C_3H_3N_3O_3] + 3[C_6H_5COOC_2H_5]$$

4. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan.* — Die beiden Körper wirken sehr schwer auf einander ein. Erst bei 160—170° beginnt die Reaction. Diese geht aber gleich so tief, dass ein vollständiges Zerfallen Statt findet. Neben Salzsäure entweicht Kohlensäure. Der schmierige braune Rückstand roch stark nach Benzonitril und Benzoësäureäther und löste sich in Alkohol und Aether. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte er den Schmelzpunkt der Benzoësäure (120°). Die Verbrennung ergab 68,8 p. c. C und 5,1 H. Benzoësäure verlangt 68,8 p. c. C und 4,9 p. c. H.

Diese Resultate stimmen im Wesentlichen mit einer Angabe von GERHARDT (Lehrb. d. org. Chemie Bd. 3. 289) überein, welcher sagt, dass sich bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan neben Salzsäure auch Kohlensäure, Benzoësäureäther und Phenylcyanür bilden. Es ist dem Vf. nicht gelungen, die Synthese des Benzoyloxamethans zu bewerkstelligen. Vielleicht ist die Temperatur, bei der die beiden Substanzen auf einander einwirken, für das Bestehen des etwa gebildeten Benzoyloxamethans zu hoch.

Vf. berichtet noch über einige andere Versuche, die leider ebenfalls keine positiven Resultate ergaben, die sich aber naturgemäss hier anreihen lassen, da sie eigentlich dieselben Reactionen, wie die schon oben beschriebenen, nur im umgekehrten Sinne, behandeln. OSSIKOVSZKY und BARBAGLIA (C.-Bl. 1872. 691) haben durch Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Acetamid einen Körper von derselben empirischen Zusammensetzung, wie der vom Vf. aus Acetylchlorid und Oxamethan dargestellte, erhalten. In der That scheinen beide Körper identisch zu sein. Es lag daher nahe zu vermuthen, dass auch das Acetylurethan auf diesem umgekehrten Wege zu erhalten sei. Ebenso bot sich die Möglichkeit, hierdurch vielleicht zu den benzoylirten Verbindungen (Benzoylurethan und Benzoyloxamethan) zu gelangen. Vf. liess deshalb Chlorkohlensäureäther auf Acetamid, Aethyloxalsäurechlorid auf Acetamid, Chlorkohlensäureäther auf Benzamid u. Aethyloxalsäurechlorid auf Benzamid einwirken. Er hoffte, dass dann analog dem Versuche von OSSIKOVSZKY u. BARBAGLIA folgende Umsetzungen vor sich gehen würden:

1. $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + CH_3CONH_2 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(CH_3CO)\end{matrix} + HCl$

2. $\begin{matrix}COOC_2H_5\\COCl\end{matrix} + CH_3CONH_2 = \begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CONH(CH_3CO)\end{matrix} + Hl$

(Versuch von OSSIKOVSZKY und BARBAGLIA.)

3. $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + C_6H_5CONH_2 = CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH(C_6H_5CO)\end{matrix} + HCl$

4. $\begin{matrix}COOC_2H_5\\COCl\end{matrix} + C_6H_5CONH_2 = \begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH(C_6H_5CO)\end{matrix} + HCl.$

Doch ist es ihm gelungen diese Synthesen zu bewirken. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetamid in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von etwa 100° erhielt er im Wesentlichen Essigäther, Salmiak und Kohlensäure. Chlorkohlensäureäther mit Benzamid erhitzt, gab ganz analog Benzoësäureäther, Salmiak und Kohlensäure. Nehmen wir an, dass bei diesen Processen Wasser mit gewirkt, so lassen sie sich durch folgende Formelgleichungen darstellen:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + CH_3CONH_2 + H_2O = CH_3CO.OC_2H_5 + CO_2 + NH_4Cl$$

und

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + C_6H_5CONH_2 + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + CO_2 + NH_4Cl$$

Es scheint deshalb, dass die verwendeten Körper eine gewisse Menge Feuchtigkeit enthielten, welche die Reaction geändert hat, obwohl sich Vf. bemühte, mit möglichst

trockenen Substanzen und unter Ausschluss von Feuchtigkeit zu arbeiten. Noch complicirter verlief die Einwirkung des Aethyloxalsäurechlorides auf Benzamid. Unter den Zersetzungsproducten hat Vf. Kohlensäure, Salzsäure, Benzoësäure und etwas oxalsaures Ammoniak nachgewiesen. Jedenfalls sind diese Versuche noch eines näheren Studiums werth.

1. Anhang. *Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzoyläthylharnstoff.* — Aus den Versuchen von ZININ (C.Bl. 1854. 426) geht hervor, dass bei Einwirkung von mehreren Molekülen Säurechlorid auf Harnstoff immer nur ein Atom Wasserstoff durch ein Molekül Säureradical ersetzt wird. Es fragt sich, ob überhaupt weitere Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzbar sind. Viel leichter schien dem Vf. eine solche weitere Ersetzung möglich in einem Harnstoffe, der neben einem Säureradicale noch ein Alkoholradical enthält, wie z. B. in dem von LÖSSNER (C.-Bl. 1874. 724) dargestellten Benzoyläthylharnstoff. Vf. liess deshalb Acetylchlorid auf diesen Körper einwirken.

Aequivalente Mengen Acetylchlorid und Benzoyläthylharnstoff wurden in ein Kölbchen gebracht. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man tüchtig umschüttelt. Man unterstützt sie durch gelindes Erwärmen im Wasserbade, bis der Geruch nach Acetylchlorid verschwunden ist. Salzsäure entwich fast gar nicht. Die Reactionsmasse wurde mit Alkohol gekocht, in dem sie sich schwer löste. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisirten prachtvoll glänzende Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzp. 205—210° zeigten. Die Analyse ergab 58,4 C u. 5,7 H. Diese Resultate weisen auf Benzoylharnstoff hin, denn dieser verlangt 58,5 C und 4,8 H. — Zur Vergleichung der Eigenschaften des erhaltenen Körpers mit denen des von ZININ dargestellten Benzoylharnstoffes wurde eine kleine Quantität des letzteren dargestellt. Der Schmelzpunkt, die Löslichkeit und die übrigen Eigenschaften stimmten so gut überein, dass es unzweifelhaft ist, dass der Körper wirklich Benzoylharnstoff war.

Die Bildung dieses Körpers ist vielleicht in der Art vor sich gegangen, dass bei Einwirkung des Chlorides auf den Benzoyläthylharnstoff Chloräthyl u. Acetylbenzoylharnstoff entstanden und der letztere beim Lösen in Alkohol in Benzoylharnstoff und Essigäther zersetzt worden ist. In der That roch die Lösung der Reactionsmasse in Alkohol immer etwas nach Essigäther, der aber auch durch etwas noch unverbrauchtes Acetylchlorid gebildet sein konnte, das sich ja, wenn man nicht zu hohe Temperatur anwenden will, nicht ganz vollständig entfernen lässt.

2. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoyläthylharnstoff.* — Benzoylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoyläthylharnstoff ein. Erhitzt man aber das Gemisch im Wasserbade, so geht bald, nachdem sich der Benzoyläthylharnstoff im Chlorid gelöst hat, eine heftige Reaction vor sich, bei der im ersten Momente etwas Salzsäure entweicht. Die Flüssigkeit erstarrt gleich darauf wieder zu einer Krystallmasse. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Alkohol behandelt, in welchem sie sich bei anhaltendem Kochen allmälig löste. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden kleine, schön weisse, glänzende, bei 191° schmelzende Nadeln erhalten. Indess blieb ihre Zusammensetzung nicht ganz constant. So ergaben die Analysen nach zweimaligem Umkrystallisiren 60,5 p. c. C und 5,7 p. c. H. Nach dreimaligem Umkrystallisiren im Mittel von zwei Versuchen 60,85 C, 5,25 H und 15,4 N. Nach öfterem Auswaschen mit Aether und Wasser 60,37 p. c. C, 5,77 p. c. H und 14,9 p. c. N.

Diese Resultate stimmen weder auf Dibenzoyläthylharnstoff, noch genau auf Benzoylharnstoff, noch lassen sie sich mit sonst einem Körper, der hier gebildet sein konnte, in Einklang bringen, denn Dibenzoylharnstoff verlangt 68,9 p. c. C, 5,4 p. c. H, 9,4 p. c. N; Benzoylharnstoff verlangt 58,5 p. c. C, 4,8 p. c. H, 17,07 p. c. N.

Vf. glaubt, dass man es hier mit einem Gemenge zu thun hat, dessen wesentlicher Bestandtheil Benzoylharnstoff ist. Wenigstens erhielt er beim Erhitzen des Körpers für sich hauptsächlich Cyanursäure und Benzamid, eine Reaction, die für Benzoylharnstoff charakteristisch ist.

Er hat die zuletzt erwähnte Reihe von Versuchen, obgleich sie keine positiven und allgemeinen Resultate ergeben haben und deshalb auch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden können und sollen, hier besonders deshalb mit angeführt, um darzuthun, wie gerade die so einfach scheinende Reaction der Säurechloride auf Amide eines näheren und eingehenderen Studiums werth ist. Es müssen diese Versuche noch viel weiter ausgedehnt u. unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen werden, wenn man zu allgemeineren Resultaten gelangen will. Vf. hofft später wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen. (Inauguraldiss.; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Nachweis freier Mineralsäuren durch Colchicin; von F. A. Flückiger. (Schluss aus Nr. 13.) — Vf. findet, dass es sich mit dem erwähnten, von Johannsen beobachteten Niederschlage folgendermaassen verhält. Die nach obigen Angaben gewonnene wässerige Colchicinlösung wird schon von vornherein durch die Quecksilberlösung weisslich getrübt oder ebenso gefällt, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Existenz eines 2. Alkaloides im Colchicumsamen deutet; die Trübung oder Fällung wird durch Zusatz organischer Säuren meist noch vermehrt, ist aber immer nur schwach, oft kaum wahrnehmbar. Gönnt man der Flüssigkeit einige Ruhe, so geht sie vollkommen klar und nur wenig gefärbt durch das Filtrum; die geringste Menge Salzs., Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure ruft sogleich Ausscheidung sehr reichlicher Flocken von schön hellgelber Farbe hervor. Organ. Säuren haben durchaus nicht diesen Erfolg u. die Flocken werden z. B. durch Essigsäure und Weinsäure sehr leicht aufgelöst. Auch Arsensäure und Eisenvitriollösung vermögen den gelben Niederschlag nicht hervorzurufen und selbst Phosphorsäure wirkt schwächer als Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Da seine Colchicinlösung stark sauer reagirt, so vermuthet Vf., der gelbe Niederschlag entstehe in derselben deshalb nicht ohne Weiteres, weil die Lösung Essigsäure oder eine andere organische Säure enthalte; Vf. neutralisirte daher die Colchicinlösung mit kohlensaurem Barium, fand aber, dass in dieser nunmehr neutralen (bariumhaltigen) Lösung der gelbe Niederschlag durch Jodkalium-Jodquecksilber ebenso wenig hervorgerufen werde als in der ursprünglichen sauren Flüssigkeit. Mineralsäuren bewirkten jedoch alsbald dessen Ausscheidung. Derselbe ist beim Erwärmen der Flüssigkeit selbst leicht löslich und legt sich beim Erkalten als amorphe, weiche missfarbige Masse an die Wand des Gefässes; auch gelingt es nicht, den Niederschlag zum Krystallisiren zu bringen, wenn man ihn in Weingeist löst oder längere Zeit mit der Flüssigkeit stehen lässt, in welcher er entstanden ist. Das Auftreten dieser auffallend gelben leichten Flocken, worin wohl Colchicin anzunehmen ist, erscheint daher in sonderbarer Weise an die Gegenwart anorganischer Säuren gebunden; sind organische Säuren allein zugegen, so wird das Colchicin durch die Quecksilberlösung nicht gefällt. Die gewöhnlicheren der in Wasser löslichen anorganischen Säuren verhalten sich gleich und zwar werden durch das Colchicin sehr geringe Mengen derselben angezeigt. Essig, welcher das klare Gemenge der Colchicinlösung mit Jodkalium-Jodquecksilber nicht trübte, bewirkte sofort die reichlichste Ausscheidung der gelben Flocken, als man demselben $^1/_2$ p. c. Schwefelsäure zusetzte. Dasselbe war der Fall, als man der Eisenvitriollösung eine Spur freier Schwefelsäure beifügte. (N. Rep. Pharm. 25. 18.)

Auffindung von Terpentinöl in theuren ätherischen Oelen. Terpentinöl erkennt man durch Mengen und Schütteln von etwa 3,0 des betreffenden Oeles, mit ebensoviel Mohnöl in einem Glasröhrchen. Bei Terpentinölgehalt bleibt die Mischung klar; anderen Falls wird sie milchig und erst nach mehreren Tagen wieder durchsichtig. Mit diesem Verfahren ist aber das Terpentinöl in Thymian und Rosmarinöl nicht aufzufinden. Durch Reiben des fraglichen Oeles auf der Hand erkennt man an dem später auftretenden Geruche zuweilen das Terpentinöl. (Pharm. C.-H. 17. 42.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 16. **Chemisches** 19. April 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst entrirmt. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze, von Joseph Böhm. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. König, Ueber den *Zusammenklang zweier Töne.* (Pogg. Ann. **157.** 177.)

V. Dvořák, Ueber die *akustische Anziehung und Abstossung.* (Pogg. Ann. **157.** 42.)

H. Messer, Ueber die *Vergleichung von Distanzen* nach dem Augenmaasse. (Pogg. Ann. **157.** 172.)

Sondhaus, Ueber *flüssige Lamellen.* (Pogg. Ann. **157.** 73.)

W. Gibbs, Ueber eine neue *optische Constante.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 183.)

E. Edlund, Ueber den Zusammenhang der *galvanischen Induction* mit den elektrodynamischen Erscheinungen. (Pogg. Ann **157.** 102.)

O. Grotrian, Die *Reibungsconstante* einiger Salzlösungen und ihre Beziehung zum galvanischen Leitungsvermögen. (Pogg. Ann. **157.** 130.)

H. Morton, Ein neuer *Chromatrop.* (Pogg. Ann. **157.** 150.)

3. Anorganische Chemie.

F. Filsinger, Ueber einige *neue Lithionverbindungen.* Vf. hat mehrere Borate des Lithiums dargestellt, welche nach folgenden Formeln zusammengesetzt sind: $SiO.2BO_3 + 5HO$; $SiO.3BO_3 + 6HO$; $SiO.4BO_3 + 10HO$. Diese sind in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich, reagiren alkalisch und zwar in dem Maasse schwächer als sie borsäurereicher sind. In Alkohol sind alle drei unlöslich. Die Flammenreaction ist beim ersten Salze dem Borax entsprechend, also nur die der Basis, beim zweiten ist die Lithionflamme gesäumt u. beim dritten treten beide Reactionen neben einander auf. Gleich grosse Volumina gleichhaltiger verdünnter Lösungen zeigen gegen verdünnte Schwefelsäure abweichendes Verhalten. Die Lösung des ersten Salzes bleibt klar, die des zweiten scheidet Borsäure ab u. die des dritten thut dies in noch stärkerem Maasse. (Arch. Pharm. [3] **8.** 211.)

Fr. Stolba, Ueber das *krystallisirte Kieselfluoreisen.* Im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen einiger Kieselfluormetalle hat Vf. auch das krystallisirte Kieselfluoreisen dargestellt und untersucht, und legt die Ergebnisse der Arbeit in Folgendem vor.

Man erhält es am einfachsten durch Einwirkung von möglichst reiner Kieselflusssäure auf fein zertheiltes reines Eisen. Ein solches verschafft man sich am einfachsten u. billigsten in den Abschnitzeln der Eisendrathsiebe. Digerirt man ein entsprechendes Quantum derselben mit Kieselflusssäure bei gelinder Wärme und dampft man dann, sobald die Einwirkung schwächer zu werden beginnt, über denselben ein bis zum Sättigungspunkte der Lösung, welche man filtrirt, so erhält man durch Eindampfen im Wasserbade, welches man am besten in Platin vornimmt, einen Krystallanschuss. Trennt man von diesen Krystallen die Mutterlauge durch Absaugen, spült mit dem möglichst geringsten Wasserquantum nach, löst die Krystalle wiederum im Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Kieselflusssäure, um die Oxydation der Lösung zu verzögern, dampft wiederum im Wasserbade ein, so erhält

man ein noch reineres Product, von welchem man die Mutterlauge abermals durch Absaugen trennt. Da Vf. in diesem Producte ein reines Salz erhielt, löste er es unter Zusatz von einigen Tropfen Kieselflusssäure in dem möglichst kleinsten Quantum Wassers auf und liess die klare Lösung unter dem Exsiccator in Platinschalen freiwillig krystalliren. Man kann diese Verbindung auch durch Einwirkung von Eisensulphat auf Kieselfluorbarium, wobei man zweckmässig eine kleine Menge Kieselflusssäure dem Wasser zusetzt, darstellen.

Die reine Verbindung bildet schöne, meist in die Länge gezogene Krystalle, von bläulich grüner Farbe, die zerrieben ein weisses Pulver geben. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Krystallsysteme an, indem eine hexagonale Säule durch ein meist ungleichmässig entwickeltes Rhomboëder geschlossen erscheint. Manche Krystalle besassen bei der Dicke einer Stricknadel die Länge bis zu 4 Centimtr., während andere erbsengrosse fast gleichmässig entwickelt waren. Die Krystalle schlossen nach gehörigem Abtrocknen unter dem Exsiccator keine Mutterlauge ein und erlitten daselbst keine Veränderung. Auch als man einige derselben in einer Eprouvette über conc. Schwefelsäure auf einem Baumwollpfropfen gut verschlossen 2 Jahre stehen liess, waren selbe nicht im Geringsten verwittert. Fein zerrieben ergab ihr Pulver in 2 Versuchen eine Dichte von 1,96115—1,96157 bei $17^1/_2{}^0$ C. Im Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich, aber nur wenig löslicher in heissem als in kaltem, insofern eine heiss bereitete Lösung beim Erkalten nur wenig Salz ausscheidet. Eine bei $17^1/_2{}^0$ C. gesättigte Lösung ergab eine Dichte = 1,4010 und enthielt auf 100 Thle. ihres Gewichtes 55,9 Thle. krystallisirtes Salz, woraus folgt, dass sich bei $17^1/_2{}^0$ C. 1 Thl. krystall. Kieselfluoreisen in 0,78 Thln. Wasser auflöst. In Weingeist ist die Verbindung desto schwerer löslich, je mehr Alkohol derselbe enthält, so forderte 1 Thl. der krystallisirten Verbindung bei 15° C. von

einem Weingeist von 59 Gewichtsprocenten Alkohol 62,6 Thle.
„ „ „ 76 „ „ 1273 „

zur Lösung. An feuchter Luft werden die Krystalle missfarbig, bekommen durch Oxydation gelbe Flecke, was bei dem Pulver noch rascher eintritt. Die Analyse des Salzes ergab die Formel $FeSiFl_6 + 6^1/_2\,H_2O$. Die Leichtigkeit, mit welcher das Kieselfluoreisen dargestellt werden kann, veranlasste zu Versuchen, mit Hülfe desselben andere schwieriger zu erhaltende Kieselfluorverbindungen durch geeignete Umsetzung zu bilden. Diese Versuche gaben in manchen Fällen recht gute Resultate, z. B. gelang die Darstellung des Kieselfluorammoniums durch Einwirkung heiss gesättigter Lösungen von Salmiak und Kieselfluoreisen recht wohl. Versuche, die auf des Vfs. Anregung im Kleinen über Anwendung dieser Verbindung in der Zeugdruckerei und Färberei angestellt wurden, ergaben so interessante Resultate, dass dieselben jetzt in einem grösseren Etablissement fortgesetzt werden. Sollte der Erfolg ein günstiger sein, so dürfte auch manche andere Kieselfluorverbindung, besonders jene der schweren Metalle, ausser wissenschaftlichem auch ein technisches Interesse erlangen. (Böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

Fr. Stolba, Ueber das *krystallisirte Kieselfluorkobalt*. Man kann das Kieselfluorkobalt theils durch Auflösen von kohlensaurem Kobalt in Kieselflusssäure, theils durch Einwirkung einer Auflösung von schwefelsaurem Kobalt auf Kieselfluorbarium bei Siedehitze darstellen. Bezüglich der Einzelnheiten gilt hier Alles, was der Vf. früher bei dem analogen Nickelsalze angeführt hat (Abhandlungen der böhm. Ges. der Wiss. 1869), weshalb er auf seine diesbezügliche Arbeit verweist.

Das Kieselfluorkobalt krystallisirt in Verbindung mit Wasser sehr leicht und liefert eine Auflösung desselben namentlich beim freiwilligen Verdampfen unter dem Exsiccator oder an der Luft sehr schöne Krystalle. Dieselben gehören, wie schon Marignac nachgewiesen hat, dem hexagonalen Krystallsysteme an und bestehen aus sechsseitigen Säulen, die von einem Rhomboëder geschlossen erscheinen und zumeist der Längendimension nach entwickelt sind. Diese Krystalle erlangen unter günstigen Verhältnissen eine ansehnliche Grösse, besitzen eine schön rothe Farbe und verwittern an trockner Luft an der Oberfläche nur unbedeutend. Die Dichte der fein geriebenen Krystalle, welche keine Mutterlauge einschlossen, bestimmte Vf. in zwei Versuchen mittels Petroleum zu 2,1135—2,1211 (19° C.). Die Krystalle lösen sich in Wasser sehr leicht auf und geben eine intensiv gefärbte Flüssigkeit. Die Dichte der bei $17^1/_2{}^0$ C. gesättigten Lösung betrug 1,4297 bei $21^1/_2{}^0$ 1,4344. Letztere enthielt 54,14 p. c. krystallisirtes Salz, so dass sich bei $21^1/_2{}^0$C. 1 Theil der Verbindung in 0,847 Thln. Wasser auflöst. In heissem Wasser löst sich das Salz etwas leichter als in kaltem.

Zur Analyse des Salzes wandte man kleine Krystalle solcher Proben an, wo man durch Zerreiben und Pressen zwischen Filtrirpapier keine Mutterlauge nachweisen konnte. Vf. bestimmte theils die Menge des metallischen Kobaltes durch Reduction mittels reinen Wasserstoffes, wobei genau das Verfahren angewendet wurde wie beim Nickelsalze, dann bestimmte er auch die Menge des durch Umsetzung mittels Salpeter erhaltenen Kieselfluorkaliums, aus welchem er wiederum die Menge des Kieselfluorkobaltes berechnete. Das durch Wasserstoffgas reducirte Kobalt besass die ursprüngliche Form der angewandten kleinen Krystalle,

nur dass das Volum sehr abgenommen hatte. Die Analyse ergab die Formel $CoSiFl_6 + 6^1/_2 H_2O$.

Wird das pulverisirte Salz bei 100° C. anhaltend erwärmt, so verliert es stetig, in Folge Wasserverlustes, am Gewichte. Als man in dieser Art das Salz 31 Stunden lang trocknete, betrug der Gewichtsverlust 38,32 p. c. u. löste sich der Rückstand in Wasser nicht vollständig auf, was auf eine Zersetzung des Salzes hindeutet, wie auch die der Formel $CoSiFl_6 + 6^1/_2 H_2O$ entsprechende Wassermenge von 36,88 p. c. mit obigen 38,32 p. c. verglichen dies erwarten liess. Schliesslich bemerkt Vf., dass alles hier Angeführte sich auf Krystalle bezieht, welche sich bei einer Temperatur von 12—20° C. gebildet hatten. (K. böhm. Ges. d. Wiss.; vom Vf. mitgetheilt.)

H. Rössler, Ueber das Vorkommen von *Palladium*, *Platin und Selen in den Silbermünzen*. (Ann. Chem. **180**. 240.)

4. Organische Chemie.

Ad. Claus und Beuttel, Ueber das Verhalten der *Monochlorcrotonsäure gegen Cyankalium*. Reiner Monochlorcrotonsäureäther mit 2 und 3 Mol. Cyankalium in alkoholischer Lösung erhitzt gab kein zur directen Untersuchung geeignetes Product. Durch Kochen der vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirten alkoholischen Lösung mit Kalihydrat wurden in allen Fällen zwei verschiedene Säuren unter lebhafter Ammoniakentwickelung erhalten, deren Mengenverhältnisse je nach der Quantität des Cyankaliums variirten. Beide können auf eine vom Vf. näher angegebene Weise getrennt werden. Die eine derselben hat die Zusammensetzung $C_5H_6O_4$, ist zweibasisch und aus der Chlorcrotonsäure einfach durch Substitution des Chloratoms durch die Carboxylgruppe entstanden. Die andere Säure ist *Tricarballylsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 223.)

G. J. W. Bremer und J. H. van't Hoff, Ueber die *aus activer Weinsäure erhaltene Bernsteinsäure*. Nachdem sich Pasteur für die Existenz einer activen Bernsteinsäure ausgesprochen hatte, versuchte Kekulé vergeblich, dieselbe aus Aepfelsäure darzustellen. Vff. halten die Existenz indess für sehr wahrscheinlich, da dieselbe kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Sie haben deshalb die von Bremer bei Reduction der Rechtsweinsäure neben Rechtsäpfelsäure erhaltene Bernsteinsäure eingehender untersucht und ihre völlige Inactivität festgestellt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 215.)

J. Tscherniak, Ueber die Producte der *Einwirkung des Chlorkalkes auf die Amine*. Vf. ist seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Constitution des Dichloräthylamins zu bestimmen, und suchte in Folge dessen nach einer Methode, um dasselbe leicht in grösserer Menge darzustellen. Er fand eine solche zuletzt in der Einwirkung von Chlorkalk auf das Chlorhydrat des Aethylamins. Das Studium des Rohproductes aber bot grosse Schwierigkeiten u. die Beobachtungen sind daher keineswegs erschöpfend; allein es lässt sich daraus schon die Methode erkennen, welche man zur Darstellung des Dichloräthylamins anzuwenden haben wird.

Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylaminchlorhydrat. Die Zusammensetzung des hierbei erhaltenen Rohproductes variirt nach den relativen Mengen der angewandten Substanzen. Ist die Chlorkalkmenge zur vollständigen Umwandlung in Dichloräthylamin (4—5 Thle. Chlorkalk auf 1 Thl. Chlorhydrat) ungenügend, so erhält man ein wenig beständiges Oel, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen beginnt. Die gewaschene und getrocknete Flüssigkeit erfüllt sich nach einigen Tagen mit einer schönen Krystallisation, die aus einem Gemenge von Salzen mehrerer organischen Basen besteht. Nimmt man in dem Rohproducte die Gegenwart von unterchlorigs. Aethylamin an, so lässt sich die Zersetzung an der Luft durch die bekannte Reaction der Hypochlorite erklären, welche sich mit der Zeit in ein Gemenge von Chlorat und Chloralhydrat verwandeln. Das Hypochlorit des Aethylamins müsste hiernach in ein Gemenge von Aethylaminchlorhydrat und -chlorat übergehen nach:

$$3C_2H_5NH_2,ClOH = 2C_2H_5NH_2,HCl + C_2H_5NH_2HClO_3.$$

Die Analyse der Krystalle zeigt indess, dass diese Erklärung ungenügend ist. Dieselben enthalten nämlich viel mehr Chlor als die Formel verlangt (41,11 statt 36,41 p. c.). Wenn man das Rohproduct am Rückflusskühler erhitzt, so zersetzt es sich rasch und mit grosser Energie und kann selbst bis zur Explosion gelangen, wenn man nicht Sorge trägt, von Zeit zu Zeit die Reaction durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser zu mässigen. Es entweichen grosse Mengen des Gases, welches einen stark chlorartigen Geruch hat. Unterbricht man die Reaction durch rasches Abkühlen, so findet man, dass sich das Product in zwei Schichten trennt, von denen die obere rasch zu Krystallen gesteht. Dieselben wurden von der unteren öligen Schicht getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade eingedampft. Die Analyse ergab ca. 37,10 p. c. Chlor, was der berechneten Zahl schon näher kommt. Vf. hatte gehofft, diese Eigenschaft des Rohproductes benutzen zu können, um das Dichloräthylamin in reinem Zustande abzuscheiden, da letzteres unzersetzt destillirt; allein bald zeigte sich, dass unter den angegebenen Umständen das Dichlor-

anilin rasch von der allgemeinen Zersetzung mit ergriffen wird, weil bei einer höheren Temperatur das Hypochlorit eine Art Zersetzung erleidet, welche übrigens schon für andere Hypochlorite beobachtet worden ist und sich durch die Gleichung

$$2NH_2C_2H_5ClOH = N_2 + Cl_2 + H_2O + C_2H_6$$

ausdrücken lässt. Wahrscheinlich wirkt das freie Chlor dann auf das Dichloräthylamin zersetzend ein. — Wenn das Rohproduct in kleinen Mengen destillirt wird, so geht es sehr rasch zwischen 75 und 95° über und hinterlässt einen braunen öligen Rückstand, welcher bald krystallinisch erstarrt. Die Destillationsproducte sind nicht beständiger als das Rohproduct und zeigen dieselben Eigenschaften. Die niedriger als das Dichloräthylamin siedenden Fractionen scheinen Gemenge von Chloroform und Dichloräthylamin zu sein, wie aus den Analysen hervorgeht. Der bei 65—72° siedende Antheil enthält 69,30 p. c. Chlor, wonach man ihn als ein Gemenge von 55,95 p. c. $CHCl_3$ und 44,05 p. c. $C_2H_5Cl_2N$ ansehen kann. Die Fraction 72—78° enthält 66,81 Cl, was einem Gemenge von 31,71 $CHCl_3$ und 68,29 p. c. C_2H_5ClN entspricht. Das Chloroform wurde hierbei nach der Methode von Hofmann nachgewiesen. — Um sich zu überzeugen, ob mit dem Chloroform wirklich Dichloräthylamin und nicht vielleicht Monochloräthylamin gemischt sei, bediente sich Vf. eines sehr einfachen Verfahrens. Er bestimmte die Dichten der beiden Fractionen und fand dieselben bei 15° zu 1,8532 und 1,2889. Da die Dichte des Chloroforms bekannt ist, so kann man daraus die Dichte des Dichloräthylamins berechnen. Man findet auf diese Weise 1, 214 und 1,216, welche unter einander und mit der für das Dichloräthylamin beobachteten Dichte (1,2900 bei 15°) übereinstimmen. Wenn man dagegen annimmt, dass das Gemenge aus Chloroform und Monochloräthylamin besteht u. danach die Dichte berechnet, so findet man 1,25 und 1,302, welche Zahlen weder unter sich noch mit der beobachteten übereinstimmen. Die Bildung des Chloroforms erklärt sich leicht auf folgende Weise:

$$5C_2H_3NCl_2 = 3C_2H_5NH_2 + 2C_2Cl_3H_2NCl_2,$$
$$CCl_3—CH_2—NCl_2 = CCl_3H + ClCN + HCl.$$

Vf. bemerkt, dass er die Gegenwart von Chlorcyan unter den Reactionsproducten nicht nachweisen konnte, obgleich man immer das Auftreten eines Gases beobachtete, welches ganz den Geruch dieser Verbindung besass.

Hiernach muss man das Rohproduct der Einwirkung des Chlorkalkes auf Aethylaminchlorhydrat als ein Gemenge ansehen, welches hauptsächlich aus unterchlorigs. Aethylamin und Dichloräthylamin besteht. Das Monochloräthylamin hofft Vf. durch Anwendung eines besonderen Verfahrens isoliren zu können.

Darstellung des Dichloräthylamins. 100 Grm. Aethylaminchlorhydrat werden in Portionen von 25 Grm. mit 250 Grm. Chlorkalk und soviel Wasser, dass ein dicker Brei daraus entsteht, gemischt und aus einem Kolben von 2—3 Liter Inhalt destillirt. Das Gemenge erhitzt sich stark, aber die dabei entwickelte Wärme reicht nicht aus, um die Destillation der Flüssigkeit zu bewirken. Man erwärmt und setzt die Destillation so lange fort, als noch ölige Tropfen übergehen.* Das Product der 4 ersten Destillationen wird zum zweiten Mal mit 250 Grm. Chlorkalk destillirt. Das Oel, welches man erhält, wird mit Wasser gewaschen und einige Stunden lang mit 50proc. Schwefelsäure geschüttelt. Die dünne Flüssigkeitsschicht wird von der dunkelgefärbten Schwefelsäure getrennt, mit Natronlauge, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.** Schon bei der ersten Destillation geht der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 86—90° über; wiederholt man die Destillation mehrere Male, so erhält man eine beträchtliche Menge einer bei 88—89° siedenden Flüssigkeit, welche, wie die Analysen beweisen, reines Dichloräthylamin ist. Auf diese Weise kann man mit grosser Leichtigkeit beträchtliche Mengen von Dichloräthylamin darstellen. Die Analysen ergaben die Formel $C_2H_5Cl_2N$. Das Dichloräthylamin besitzt die von Wurtz angegebenen Eigenschaften, welchen Angaben Vf. nur wenig hinzuzufügen hat. Es ist ein Oel von goldgelber Farbe und grosser lichtbrechender Kraft. Die gelbe Farbe ist ihm eigenthümlich und kann weder durch Quecksilber noch durch Alkalien beseitigt werden. Der Geruch ist sehr stechend und erinnert zugleich an Chlorpikrin und an unterchlorige Säure. Es siedet constant bei 88—89° bei 762 Mmtr.; spec. Gew. = 1,2300 bei 15° und 1,2397 bei 5°. Bei —30° zieht es sich stark zusammen, ohne jedoch fest zu werden. Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so nimmt Wurtz an, dass er zu der zahlreichen Classe von Körpern gehört, in denen das Chlor den basischen Wasserstoff des Aethylamins vertreten hat, woraus sich der neutrale Charakter des Körpers erklären würde. Erlenmeyer vergleicht das Dichloräthylamin mit dem Acetamid und giebt ihm die Formel $CH_3—CCl_2—NH_2$; er erblickt in der Einwirkung

---

* Wenn das Aethylamin viel Ammoniak enthält, so wird die Operation sehr schwierig, weil die Masse stark schäumt. Man muss dann von Zeit zu Zeit den Ballon stark schütteln, um das Uebersteigen zu vermeiden.

** Wenn man Krystalle bei der Destillation sich abscheiden sieht, so ist es gut, das Destillat einige Tage der Ruhe zu überlassen, die Krystalle zu trennen u. dann die Destillation fortzusetzen.

desselben auf Kali, wodurch Essigsäure und Ammoniak entstehen, den Beweis für diese Ansicht. KEKULÉ ordnet das Dichloräthylamin in die gleiche Reihe mit dem Jodstickstoff, wonach es ein Additionsproduct wäre.*) LADENBURG hebt hervor, dass bei der Einwirkung von Kali auf Dichloräthylamin secundäre Producte entstehen und zieht daraus den Schluss, dass die beiden Chloratome nicht den gleichen Werth haben und dass ihre Stellung asymmetrisch ist. V. MEYER endlich vertheidigt von Neuem die Ansicht von WURTZ, und erklärt die Einwirkung des Kalis, indem er annimmt, dass sich das Dichloräthylamin vor der Bildung von Essigsäure und Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure und Acetonitril zersetzt. Angesichts dieser verschiedenartigen Meinungen scheinen noch weitere Versuche zur Lösung der Frage nöthig zu sein. Aus diesem Grunde hat Vf. die

Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthylamin studirt. Beide Körper reagiren aufeinander unter Explosion. Man muss sie daher mit Aether verdünnen. 1 Mol. Zinkäthyl (28 Grm.) wurde mit seinem gleichen Gewichte absolutem Aether in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparate gemischt und dann 1 Mol. Dichloräthylamin (22 Grm.), gleichfalls mit Aether verdünnt, tropfenweise hinzugefügt, während man den Apparat constant auf 0° abgekühlt erhielt. Jeder Tropfen bringt eine höchst energische Reaction hervor. Beendigung der Reaction wurde die ätherische Lösung im Wasserbade destillirt, wobei sich bis zu dem Augenblicke, wo sie zu schäumen begann, fast nichts abschied. Die Destillation wurde hierauf unterbrochen und der dicke syrupartige Rückstand mit Wasser behandelt, welches man bei niedriger Temperatur allmälig in kleinen Quantitäten hinzufügte. Es entwickelten sich reichliche Gasmengen und ein Niederschlag von Zinkoxydchlorid entstand. Dieser wurde abfiltrirt, vollkommen ausgewaschen, die Waschwasser, welche eine schwach alkalische Reaction zeigten, durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und bei sehr kleiner Flamme concentrirt. Die Lösung wurde nach Zusatz einiger Stückchen festen Kalis im Wasserbade destillirt. Es ging eine klare stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit über, welche bei der Rectification schon unter 30° zu sieden begann, deren grösserer Theil aber erst zwischen 45 und 65° überging. Um das Triäthylamin aus diesem Gemenge zu isoliren, verfuhr Vf. folgendermaassen: Er sättigte genau 1,2 Grm. desselben mit Chlorwasserstoffsäure, dampfte die Lösung zur Trockene u. löste das trockene Chlorhydrat in absolutem Alkohol. Diese Lösung versetzte er mit einer alkoholischen Lösung von ungefähr 2 Grm. Platinchlorür. Der hierbei entstehende gelbe Niederschlag wurde leicht als Aethylaminchloroplatinat erkannt. Die alkoholische Lösung concentrirte man hierauf im Wasserbade bis auf ein kleines Volum, trennte die sich dabei abscheidenden orangerothen Krystalle, befreite dieselben durch die Filterpumpe so gut wie möglich von dem anhaftenden Platinchlorid u. trocknete sie bei 100°. Auf diese Weise wurden 0,6 Grm. eines hygroskopischen Chloroplatinates erhalten, welches bei der Analyse die Zusammensetzung des Triäthylaminchloroplatinates ergab.

Die Bildung des Triäthylamins entscheidet in ganz bestimmter Weise die Frage über die Constitution des Dichloräthylamins. Die beiden Chloratome müssen an Stickstoff gebunden sein, wie dies die folgende Gleichung zeigt:

$$\ominus\!\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + Zn\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. = N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + ZnCl_2.$$

Auch die Entstehung des Aethylamins erklärt sich leicht aus dieser Formel. (C. r. **82**. 382; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 160.)

R. Maly, Ueber *Verbindungen von Sulphoharnstoff mit Metallsalzen.* Sulphoharnstoff-Zinkchlorür $2(CSN_2H_4)ZnCl_2$; Sulphoharnstoff-Zinnchlorür $2(CSN_2H_4)SnCl_2$; Sulphoharnstoff-Sublimat $2(CSN_2H_4).HgCl_2$; Sulphoharnstoff-Cadmiumsulphat $2(CSN_2H_4)CdSO_4$; Sulphoharnstoff-Quecksilberjodid $CSN_2H_4.HgJ_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 172.)

H. Hübner, Eine Erwiderung (gegen LADENBURG) über die *Benzolformel.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 157.)

P. Griess, Ueber die Einwirkung von *Blutlaugensalz auf Diazobenzol.* Hierbei ent-

---

* Bei der Einwirkung von Brom auf Aethylamin scheint sich unter gewissen Umständen ein sehr wenig beständiges Additionsproduct zu bilden, wie man erkennt, wenn man die Resultate folgender zwei Versuche vergleicht: a) 12 Grm. Brom wurden in 360 Grm. Wasser gelöst und mit einer verdünnten Lösung von 6 Grm. Aethylamin destillirt. Mit den ersten Wasserdämpfen geht nahezu 1 Grm. eines ziemlich beständigen gelben schweren Oeles von stechendem Geruche über. — b) 5 Grm. Brom wurden in 15 Grm. einer Lösung von KBr gelöst. Diese Lösung wurde auf 0° abgekühlt und mit kleinen Mengen einer 50proc. ebenfalls abgekühlten Aethylaminlösung vermischt. Es bildete sich eine reichliche Menge eines gelben Oeles, welches auf dem Boden des Gefässes sich ansammelte und, sobald es von der aufschwimmenden Schicht getrennt war, sich sehr rasch unter starker Erhitzung, Entwickelung reichlicher Mengen von Bromwasserstoffsäure zersetzte und einen krystallinischen Körper als Rückstand hinterliess.

steht eine neue Verbindung von der Formel $C_{18}H_{14}N_2$, ferner Azobenzol u. ein rothbraunes Oel von noch unbekannter Zusammensetzung. (Ber. Chem. Ges. **9**. 132.)

C. Böttinger, Synthese der *Dioxybenzoësäure*. Einwirkung von Kohlensäure und Natronhydrat auf Resorcin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 182.)

C. Böttinger, Ueber Sulphoparabrombenzoësäure und Sulphometabrombenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 177.)

J. Oser u. **Gr. Flögl**, Ueber ein neues *Condensationsproduct der Gallussäure*, $C_{14}H_{10}O_5$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 135.)

D. Amato, Ueber die Einwirkung von *Chloral und Chloralhydrat auf Anilin*. Vf. hatte auf Schiff's Veranlassung im Jahre 1871 die Einwirkung von Chloral auf Anilin studirt. Er erhielt dabei eine Base $CCl_3.CH(NH.C_6H_5)_2$ (1872, 322), welche Base gleichzeitig auch von O. Wallach (1871, 626; 1872, 322) erhalten worden war. Letzterer macht darauf aufmerksam, dass diese Base sich weder mit Säuren verbinde, noch ein Chloroplatinat bilde, während das von Schiff erhaltene Aldehydderivat sich vollkommen wie eine Base verhält (nicht so die Derivate höherer Aldehyde). Vf. hat nun diese Differenz ausgeglichen und nachgewiesen, dass die vom Chloral abstammende Base sowohl im trockenen Zustande, als auch in wenig Wasser suspendirt, als auch in Aether gelöst, sich direct mit einem Molekül HCl zu einem krystallinischen, unzersetzt flüchtigen Chlorhydrat verbindet, dessen alkoholische Lösung mit alkoholischem Platinchlorid einen goldgelben, krystallinischen Niederschlag eines (19 p. c. Pt enthaltenden) Chloroplatinates liefert, während Wallach nur Anilinchloroplatinat erhielt. Das Chlorhydrat kann ausserdem im trockenen Zustande noch ein zweites Molekül HCl aufnehmen, welches oberhalb 60° sich wieder abtrennt. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 196°, löst sich in Alkohol leichter als die freie Base u. die Lösung färbt und verändert sich allmälig schon in der Kälte, weit rascher in der Wärme. Das Chloralderivat ist also das vollkommene Analogon des einen der früher vom Vf. erhaltenen Aldehydderivate des Anilins. (Gazz. Chim. **5**. 461; Ber. Chem. Ges. **9**. 198.)

A. Ladenburg, *Derivate von Diaminen*. Vf. hat zwei Phenyldiamine, zwei Toluylendiamine und ein Nitrotoluylendiamin der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Parametatoluylendiamin (erhalten aus Paraacettoluidin) giebt hierbei folgende Reaction:

$$C_7H_{10}N_2 + HNO_2 = C_7H_7N_3 + 2H_2O,$$

welche ähnlich der von Hofmann beobachteten Reaction ist:

$$C_6H_7N_3O_2 + HNO_2 = C_6H_4N_4O_2 + 2H_2O.$$

Für den Körper $C_7H_7N_3$ schlägt Vf. den Namen *Amidoazotoluylen* vor, u. dem entsprechend könnte man die von Hofmann erhaltene Verbindung *Nitroamidoazophenylen* nennen. — Dem Parametatoluylendiamin ähnlich verhält sich das sogenannte Griess'sche Phenylendiamin (Schmelzp. 99°), welches ebenso wie das vorige die beiden Amidogruppen in der Orthostellung enthält. Man erhielt einen Körper von der Formel $C_6H_5N_3$, den Vf. *Amidoazophenylen* nennt. — Die Diamine der Metareihe verhalten sich durchaus anders als die der Orthoreihe; sie liefern als Hauptproducte in Wasser unlösliche Körper, die Amidoazoverbindungen sind, sich aber von 2 Molekülen des angewendeten Körpers ableiten. Den Typus dieser Zersetzungen haben schon Caro und Griess bei der Untersuchung des Phenylenbrauns gefunden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin (Schmelzp. 63°) erhielten sie Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_8N_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_3 + 2H_2O.$$

Sie fassen die Verbindung als Azokörper auf und nennen sie *Triamidoazobenzol*. Einen diesem entsprechenden Körper hat Vf. kürzlich beschrieben (Ber. Chem. Ges. **8**. 1212). Er erhielt ihn bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroparaorthotoluylendiamin; es ist ein rother, ausserordentlich beständiger amorpher Körper, der nach der Gleichung:

$$2C_7H_9N_3O_2 + HNO_2 = C_{14}H_{15}N_4O_4 + 2H_2O$$

entstanden ist. Einen dritten, äusserlich ähnlichen Körper hat er jetzt bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures Paraorthotoluylendiamin, Schmelzp. 99°, erhalten, übrigens noch nicht analysirt. Neben diesen Verbindungen, die jedenfalls die Hauptproducte der Reaction sind, entstehen in allen 3 Fällen geringe Mengen eines in Wasser löslichen Körpers, den man daraus durch Schütteln mit Aether etc. isoliren konnte. (Ber. Chem. Ges. **9**. 219.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *isomeren Rosaniline*. Im Jahre 1868 hat Vf. gezeigt, dass zur Entstehung des käuflichen Fuchsins die Gegenwart zweier Alkaloide, Anilin und Toluidin, noch nicht ausreicht, sondern dass dazu noch ein drittes, das Pseudotoluidin und zwar als wesentlicher Factor der Reaction nöthig sei. Er hat zu gleicher Zeit die Existenz zweier isomeren Rosaniline dargethan, von denen er das eine aus Anilin und Toluidin, das andere aus Anilin und Pseudotoluidin erhielt, deren physikalische Eigenschaften so übereinstimmend sind, dass man sie dadurch nicht unterscheiden kann. Er hat diesen Gegenstand seitdem weiter verfolgt, indem er zunächst diese isomeren Rosaniline aus möglichst reinen Materialien bereitete u. dann aus den gewonnenen Farbstoffen die Alkaloide wieder regenerirte, um die relativen Mengen derselben zu bestimmen. Diese Untersuchung erschien um so mehr geboten, als die Versuche die Unmöglichkeit, völlig pseudotoluidinfreies

Anilin darzustellen, gezeigt hatten. Hieraus durfte man schliessen, dass keins der drei verwandten Alkaloide überhaupt im Zustande absoluter Reinheit zu erlangen sei, und dass jedes derselben, obgleich mit grösster Sorgfalt bereitet, doch immer mehr oder weniger grosse Mengen von den beiden anderen enthalten müsse. Man musste daher voraussehen, das Pseudotoluidin unter den aus Anilin-Toluidin-Rosanilin, und umgekehrt das Toluidin unter den aus Anilin-Pseudotoluidin-Rosanilin regenerirten Alkaloiden zu finden.

Es wurden Rosaniline aus folgenden Gemengen hergestellt:

α-Rosanilin aus krystallisirtem Toluidin und Anilin.

β_1-Rosanilin aus Pseudotoluidin.

β_2-Rosanilin aus Pseudotoluidin und Anilin.

$\alpha\beta_1$-Rosanilin aus krystallisirtem Toluidin und Pseudotoluidin.

$\alpha\beta_2$-Rosanilin aus krystallisirtem Toluidin, Pseudotoluidin und Anilin.

Nachdem aus diesen Gemengen die betreffenden Rosaniline im Zustande genügender Reinheit dargestellt und ihren physikalischen Eigenschaften nach unter sich verglichen worden waren, behandelte man sie unter Druck mit Jodwasserstoffsäure, um die Alkaloide daraus zu regeneriren. Vf. unterlässt es, eine eingehende Beschreibung der Trennungsmethode zu geben und begnügt sich mit der Anführung einiger analytischen Resultate:

	Anilin	Pseudotoluidin	Toluidin
Das ursprüngliche Gemenge enthielt	0,376	0,532	0,040
Wieder gefunden wurden	0,375	0,534	0,039

Ausser den isomeren Rosanilinen selbst wurden noch einige Nebenproducte von der Bereitung derselben in gleicher Weise analysirt, nämlich 1. die Producte, welche nach der Krystallisation des β-Rosanilins in der Mutterlauge gelöst enthalten sind, und 2. die unlöslichen Rückstände, welche hierbei zurückbleiben. Folgendes sind die Resultate:

	Rosaniline							
	α	β_1	β_1 Mutterl.	β_1 Rückst.	β_2	β_2 Mutterl.	β_2 Rückst.	αβ
Anilin	25	24	30	32	32	34	50	28
Kryst. Toluidin	75	3	Spur	0	4	2	2	38
Pseudotoluidin	Spuren	73	70	68	64	64	48	34

Man kann hieraus folgende Schlüsse ziehen: 1. Jedes Rosanilin regenerirt in Wirklichkeit drei Alkaloide, aber in solchen Quantitäten, dass über die Frage der Isomerie kein Zweifel sein kann. 2. Das Verhältniss von 1 Mol. Anilin zu 2 Mol. Toluidin, welches die von Hofmann aufgestellte Formel verlangt, findet sich nahezu unter den regenerirten Alkaloiden wieder; indessen ist das Anilin in etwas geringerer Menge vorhanden, weil es sich unter der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure theilweise in Ammoniak zerlegt. 3. Das Pseudotoluidin ist für sich fähig ein Rosanilin zu erzeugen, denn es zersetzt sich unter Abgabe von CH_3 theilweise in Anilin. 4. Es existiren drei isomere Rosaniline: das eine von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin, das zweite von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Pseudotoluidin, das dritte von 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Pseudotoluidin derivirend. Die käuflichen Fuchsine gehören zum grösseren Theile der letzten Art an. (C. r. **82**. 415.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Musculus, Ueber das *Ferment des Harnstoffes*. In einer früheren Mittheilung (1874. 234) hat Vf. ein Reagenspapier beschrieben, mit welchem man Harnstoff noch in einer sehr verdünnten Lösung auffinden kann. Er hatte es erhalten, indem er ammoniakalisch gewordenen Harn filtrirte, das dazu benutzte Filter mit destillirtem Wasser auswusch und nach dem Trocknen mit Curcuma färbte. Dieses Papier enthält in seinen Poren eine kleine Menge eines Fermentes, welches sich sehr lange Zeit conservirt. Vf. besitzt solches, welches bereits 2 Jahre lang gelegen und während dieser Zeit seine Activität bewahrt hat. Taucht man dieses Papier in eine Harnstofflösung und setzt es der Luft aus, so wird es nach wenigen Minuten braun. Da der Harnstoff ein neutraler Körper ist und nicht auf Curcuma reagirt, so zeigt die Farbenänderung eine Zersetzung desselben in kohlensaures Ammoniak an, welches stark alkalische Reaction besitzt. Nicht alle Harne liefern dieses Ferment; es giebt solche, die man selbst im Sommer mehrere Monate lang an der Luft stehen lassen kann, ohne dass sie in ammoniakalische Gährung übergehen. Am reichsten daran sind die dickflüssigen ammoniakalischen Harne, welche bei Blasenkatarrh abgeschieden werden. Diese kann man nicht filtriren, weil die in ihnen enthaltenen schleimigen Substanzen bald das Filter verstopfen; versetzt man sie aber mit starkem Alkohol, so scheidet sich der Schleim als eine coagulirte fibrinähnliche Masse ab, welche man leicht von der Flüssigkeit trennen kann. Dieser Schleim bildet das wahre Ferment. Um es auf-

zubewahren, muss man es bei gelinder Wärme trocknen, pulverisiren u. in gut schliessenden Gefässen halten. Die Filter, welche man zur Abscheidung des Fermentes benutzt hat, geben getrocknet und mit Curcuma gefärbt ein ausgezeichnetes Reagenspapier, viel energischer wirkend als dasjenige, welches man durch einfache Filtration von ammoniakalischem Harne darstellt. Prüft man den getrockneten Schleim unter dem Mikroskope, so bemerkt man nichts den geformten Bestandtheilen des Harnabsatzes Aehnliches, obwohl man letzteren die Eigenschaft, den Harnstoff in kohlens. Ammoniak umzuwandeln, zuschreibt. Man muss daher der älteren Ansicht entsprechend annehmen, dass der Blasenschleim selbst als Ferment wirkt. Die beste Probe zur Stütze dieser Ansicht ist die Löslichkeit des Fermentes in Wasser. Um diese anschaulich zu machen, vertheilt man eine gewisse Menge pulverisirten Schleim in Wasser und bringt das Ganze auf ein Filter. Es geht zuerst eine trübe Flüssigkeit durch, welche sich bald klärt. Wenn sie vollkommen klar geworden ist, versetzt man die Flüssigkeit mit Harnstoff auf 35—40°. Nach 1 Stunde lässt sich deutlich kohlens. Ammoniak nachweisen; nach 12 Stunden ist die Gährung in vollem Gange. Die im Wasser gelöste Substanz verhält sich wie das Mucin; sie wird durch Alkohol und durch Essigsäure gefällt. Saures Quecksilbernitrat bringt darin einen Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen rosa wird. Chlornatrium erzeugt keine Fällung und durch Sieden tritt keine Coagulation ein. Der durch Alkohol erhaltene Niederschlag bildet, auf einem Filter gesammelt und getrocknet, eine amorphe glänzende Masse von brauner Farbe, löslich in Wasser u. besonders in chlornatriumhaltigen. Er ist ein sehr energisches Ferment. 10 Centigrm. in 50 Centilit. Wasser gelöst wandeln 0,20 Grm. Harnstoff in weniger als 1 Stunde vollständig um, wenn man die Flüssigkeit auf einer Temperatur von 35—40° erhält. Um mit dem Reste des Schleimes, welcher auf dem Filter bleibt und welcher noch Unreinigkeiten, namentlich Krystalle von Ammonium-Magnesiumphosphat enthält, dasselbe Resultat zu erzielen, muss man fast das Doppelte anwenden. Der durch Essigsäure erhaltene Niederschlag besitzt wie der vorhergehende alle Eigenschaften des Mucins; aber er wirkt nicht als Ferment. Die zerstörende Wirkung, welche Säuren auf dieses Ferment ausüben, ist auffallend. Wenn man etwas davon in Wasser bringt, welches nur $^1/_{1000}$ Chlorwasserstoffsäure enthält, und nach 10—15 Minuten die Säure mit Natron neutralisirt, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Wirkung auf Harnstoff gleich Null ist. Dies rührt nicht etwa von entstehendem Kochsalz her; denn in einer Lösung, welche 20 p. c. Kochsalz enthält, geht die Gährung wie in reinem Wasser von Statten. Andere Säuren, z. B. Schwefelsäure, Weinsäure, Essigsäure, Salicylsäure etc. wirken auf dieselbe Weise. Dagegen verhält sich die Carbolsäure anders. Diese Substanz, welche die Eigenschaft hat, die Wirkung der organisirten Fermente aufzuheben, äussert keine Wirkung auf das Ferment des Harnstoffes. Man kann das Fermentpapier mit reiner Carbolsäure imprägniren und dann mit Alkohol auswaschen, ohne dass es seine Activität verliert. Alkalien verhindern die Gährung, zerstören aber das Ferment nicht, wenn sie nicht in zu concentrirter Lösung angewendet werden. Wärme zerstört das Ferment mit der grössten Leichtigkeit. Es verliert seine Wirkung schon bei 80°.

Man sieht, dass das Ferment des Harnstoffes keine der Eigenschaften besitzt, welche die organisirten Fermente charakterisiren. Es besitzt im Gegentheil viel Aehnlichkeit mit den löslichen Fermenten, wie Diastase, Speichel und Pankreas. Nach Bouchardat verhindern Säuren und Alkalien die Wirkung der Diastase, während Körper wie Alkohol, Aether, Kreosot darauf keinen Einfluss üben. Vf. hat festgestellt, dass die Diastasegährung durch Säuren nicht blos verhindert, sondern völlig aufgehoben wird. Eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in 100 Thln. Wasser wirkt auf Diastase genau so wie auf das Harnstoffferment. Der Pankreas und der Speichel sind weniger empfindlich gegen Säuren; die eben genannte Chlorwasserstofflösung hemmt zwar die Wirkung des Pankreas, aber zerstört ihn nicht; die Gährung beginnt nach der Sättigung der Säure von Neuem. Eine Lösung von 1:500 übt keine grössere Wirkung; erst eine solche von 1:100 wirkt zerstörend. — Man könnte denken, dass Körper von einer dem Harnstoffe ähnlichen Constitution wie Acetamid, Oxamid etc. ebenfalls durch das Ferment in ammoniakalische Salze umgewandelt würden, doch ist dem nicht so: erst nach mehrtägiger Berührung lässt sich die Gegenwart einer kleinen Menge von kohlens. Ammoniak in solchen Lösungen darthun. Hippursäure, Harnsäure, Kreatin, Guanidin, Dicyamidin werden gleichfalls durch das Ferment nicht verändert, wenigstens nicht während einiger Tage. Später zersetzen sie sich wahrscheinlich in Folge von Fäulniss, denn das Ferment selbst ist dann zerstört. (C. r. **82**. 333.)

Mathiessen u. **Wright**, *Apomorphin* u. dessen Wirkung. (Arch. Pharm. [3] **8**. 171.)

E. Reichardt, Die *ansteckenden Krankheiten* und die Mittel zur Verhütung u. gegen Verbreitung derselben. (Arch. Pharm. [3] **8**. 97.)

Périer, Ueber den *Rückstand des im Wasser wiedergelösten Opiumextractes* und Wirkung des Wassers auf die harzigen Theile desselben. Vf. beweist durch Versuche, dass die harzigen Ausscheidungen aus den wässerigen Opium-Extractlösungen nicht für indifferent zu halten sind, sondern je nachdem mehr oder weniger Morphin und Codeïn enthalten. 50 Grm. Opiumextract, in 500 Grm. destillirtem Wasser gelöst, geben einen bräun-

lichen, breiartigen Bodensatz von 1,312 Grm. Gewicht. In Salzsäure gelöst, mit Ammoniak leicht übersättigt, erhielt er einen Niederschlag, welcher in 10 Grm. kochenden Alkohols gelöst wurde. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols erhielt er 0,024 Grm. Morphinprismen und 0,008 Grm. andere Krystalle, welche in kochendem Aether löslich waren und wahrscheinlich aus Morphin und Codeïn bestehen. Der Bodensatz einer anderen Opiumextractlösung war an Morphin und Codeïn reicher. Die harzigen Stoffe durch wiederholtes Auflösen des Extractes gänzlich auszuscheiden, versuchte Vf. vergebens; er erhielt aus 30 Grm. Extract, welche er 4 Mal mit Wasser behandelt hatte u. die keinen Bodensatz mehr gaben, nach der Behandlung mit Ammoniak noch 2,5 Grm. Harz. Er fand ferner, dass die Menge des sich ausscheidenden Harzes im Verhältniss zu der zur Lösung verbrauchten Quantität Wasser stehe. Concentrirte Lösungen scheiden fast gar nichts aus, dagegen verdünnte Lösungen lassen einen harzigen Bodensatz fallen, der um so grösser ist, je mehr Wasser zugesetzt wird. Hat die Lösung nach und nach das Verhältniss 1 : 10 erreicht, so hören die Ausscheidungen auf. Der Rückstand des in Wasser wiedergelösten Opiumextractes ist in einer concentrirten Lösung desselben Extractes wieder löslich, in der Wärme wird das Extract wieder gleichförmig, eine Ausscheidung des Harzes, Oeles u. von Narcotin findet nicht Statt. (Pharm. C.-H. 18. 27.)

7. Analytische Chemie.

A. Hilger, *Prüfung von Pfeffer und Kaffee.* Auf die Verfälschung von *Pfeffer* hat Vf. vor Kurzem (1875. 454) aufmerksam gemacht. Die organischen Beimengungen lassen sich nur mit Hülfe des Mikroskopes mit Sicherheit nachweisen. Dagegen empfiehlt sich zum Nachweis mineralischer Bestandtheile eine Aschenbestimmung. Vf. giebt als Grenze für den Aschengehalt der Pfeffersorten 4—5,5 p. c., höchstens 6 p. c. an. Ein höherer Aschengehalt deutet auf mineralische Beimengungen. Erwähnenswerth ist, dass sich im Handel nicht selten Sorten finden mit einem Aschengehalt von 7—10 p. c., welcher doch nicht auf absichtliche Verunreinigungen zurückgeführt werden darf, sondern auf zufällige, welche während der mechanischen Zerkleinerung sich beimengen. Demnach spielen aber auch die absichtlichen Beimengungen von Mineralbestandtheilen (Thon, Lehm) eine Rolle, indem wiederholt Sorten mit 12,15 ja bis 21 p. c. Aschengehalt zur Beobachtung kamen. — Die früher schon beobachtete Beimengung von Berlinerblau zum *Kaffee*, um gelben Kaffeebohnen eine grünliche Färbung zu verleihen, wurde von dem Vf. gleichfalls beobachtet. Ihre Erkennung geschieht auf Grund der leichten Zersetzbarkeit der Ferrocyanide der schweren Metalle durch Alkalien. Eine mit Berlinerblau gefärbte Kaffeebohne wird bei der Behandlung mit verdünnter Aetzkalilösung sofort ihre grüne Farbe verlieren und ihre ursprüngliche gelbe wieder annehmen. (Arch. Pharm. [3] 8. 196.)

F. Selmi, Neue Untersuchungen zur *Auffindung der giftigen Alkaloide.* (Ber. Chem. Ges. 9. 195.)

Chr. Gänge, Zur *gerichtlichen spectroskopischen Blutuntersuchung.* Reichardt hat vor Kurzem (S. 60) angegeben, dass die Purpurinschwefelsäure dieselbe spectralanalytische Absorption zeige wie alkalisches Blut. Bei genauer Feststellung der Lage der Absorptionsstreifen zu den Fraunhofer'schen Linien hat sich zwar das Spectrum der Purpurinschwefelsäure demjenigen des Blutes unter gewissen Bedingungen ähnlich, aber genügend verschieden erwiesen, um eine Verwechselung beider auszuschliessen. Vf. giebt hierüber nähere Angaben und kommt zu dem Resultate, dass der Werth der Spectralanalyse zur Auffindung von Blut in gerichtlichen Fällen durch die genannte Reaction nicht im Mindesten beeinträchtigt sei. (Arch. Pharm. [3] 8. 219.)

E. Reichardt stimmt dem Vf. des vorstehenden Artikels bei, nur nicht in Bezug auf die hinfällig ausgesprochene Bedeutung des Verhaltens für gerichtliche Untersuchung. Bis jetzt hielt man das Auftreten der sog. Blutlinien im Spectralapparate für das untrügliche Zeichen der Anwesenheit von Blut, das kann nicht mehr der Fall sein, nachdem erwiesen wurde, das auch alkalische Lösungen der Purpurinschwefelsäure höchst ähnliche Erscheinungen bieten. Vf. hat dieses Verhalten sowohl in der warmen Lösung, wie auch in kalter, längere Zeit gestandener beobachtet, jedoch dann, so viel er sich jetzt nach den interessanten Beobachtungen von Gänge, hinsichtlich des Verhaltens der Purpurinschwefelsäure gegen Schwefelalkalien erinnert, nur in den unteren, der Luft unzugänglichen Schichten der Flüssigkeit. Sogleich im Anfange seiner früheren Veröffentlichung bemerkte er, dass er darin Bezug nehme auf die fraglichen Spuren von Blutresten, wie sie dem Gerichtschemiker gewöhnlich zur Untersuchung vorliegen, während so ausgesprochene Blutmengen, die man direct zur spectralanalytischen Untersuchung gebrauchen kann, dem Chemiker fast nie übergeben werden. Bei solchen Spuren ist es meist nicht mehr möglich, die Blutlinien genau zu begrenzen, wenn nicht besonders genaue, gewöhnlich nicht gegebene Spectralapparate zur Hand sind. Unbedingt bildet aber nach den Angaben Gänge's ein Unterscheidungsmerkmal die bleibende Reaction des Blutes und die leicht vergängliche der Purpurinschwefelsäure. (Arch. Pharm. [3] 8. 223.)

Ueber den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze,

von

Joseph Boehm.

Im Jahre 1800 stellte die Berliner Akademie der Wissenschaft folgende Preisfrage: „Von welcher Art sind die erdigen Bestandtheile, welche man mit Hülfe der chemischen Zergliederung in den verschiedenen inländischen Getreidearten findet? Treten diese in solche so ein wie man sie findet oder werden sie durch die Wirkung der Organe der Vegetetion erzeugt?“ Diese Frage wurde von Schrader dahin beantwortet, dass die Pflanze die in ihr enthaltenen Aschenbestandtheile durch ihren Lebensprocess erzeuge.

Schon im Jahre 1804 sprach der grosse Pflanzenphysiologe Saussure seine Ueberzeugung dahin aus, dass Phosphorsäure, Kali und Kalk wesentliche Nährstoffe der Pflanzen seien, konnte aber seine Vermuthung nicht genügend beweisen.

In den „Elementen der Agriculturchemie“ (1814) von Humphry Davy liest man auf S. 19 (deutsche Uebersetzung): „Die chemische Wirkung der einfacheren Düngerarten, der Düngerarten, welche in kleinen Quantitäten wirken, wie der Gyps, die Alkalien und mehrere salinische Substanzen, war bis jetzt noch in tiefes Dunkel gehüllt. Die gewöhnliche Meinung ist die, dass diese Substanzen auf die vegetabilische Oekonomie auf eben die Art wie die Gewürze oder Reizmittel auf die thierische Oekonomie wirken, und dass sie die gewöhnliche Speise der Pflanze nährender machen. Die Meinung scheint jedoch der Natur der Sache möglich angemessener zu sein, dass sie wirklich einen Theil der Pflanzennahrung ausmachen und dass sie für die Pflanzenfaser diejenige Art von Stoff hergeben, welcher im thierischen Körper der Substanz der Knochen analog ist.“

Sprengel schreibt in seiner „Lehre vom Dünger“ 1839: „Wir können mit Gewissheit annehmen, dass die mineralischen Körper allen Gewächsen auch zur wirklichen Nahrung dienen und zu ihrer chemischen Constitution ebenso wesentlich erforderlich sind als der Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der organischen Düngermaterialien. Wir sehen immer, dass diejenigen Aschen am besten düngen, welche reich an Gyps, phosphorsaurer Kalkerde, Kochsalz und schwefelsaurem Kali sind; folglich können wir uns auch überzeugt halten, dass, da diese Salze nicht auf den Humus des Bodens wirken, die Pflanzen durch selbige einzig und allein ernährt werden. Schon oft hat man gesehen, dass ein Düngesalz, welches in der einen Gegend das üppigste Pflanzenwachsthum hervorbrachte, in der anderen sich völlig indifferent verhielt; dies lässt sich nur dadurch erklären, dass der Boden schon alle die Stoffe, woraus das Salz bestand, in hinreichender Menge enthielt.“

In ganz entgegengesetztem Sinne äussert sich gleichzeitig Berzelius in seinem Handbuche 1839: „Die Pflanzen“, sagt er, „nehmen das Material zu ihrem Wachsthume aus der Erde und aus der Luft, welche beide gleich unentbehrlich für sie sind. Die Kalkerde dient theils als Reizmittel, theils als chemisches Agens, wodurch die Bestandtheile der Dammerde in Wasser auflöslicher werden, daher kann man das Kalken nicht ein Düngen nennen. Ein anderer Einfluss der Kalkerde und der Alkalien in der Asche besteht darin, dass durch ihre Einwirkung die organischen Materien schneller in Humus verwandelt werden. Es ist unbekannt, wie der Gyps die vortheilhaften Wirkungen hervorbringt, die man aus der Erfahrung kennt.“

Es ist bekannt, mit welch' starker, auf gründlicher Reflexion basirender Ueberzeugung Liebig in seinem berühmten Buche: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ im Jahre 1840 für die Wichtigkeit der Aschenbestandtheile als unentbehrlicher Nährstoffe der Vegetabilien eintrat. Obwohl

L. seine Behauptungen durch keine directen Versuche gestützt hatte, wurde er doch in Folge der richtigeren Erkenntniss der Bedeutung des Humus für die grünen Gewächse, unterstützt durch seine dominirende Autorität als einer der ersten Fachchemiker seiner Zeit, sowie durch die musterhafte Darstellung seiner Lehre, der Gründer der modernen Landwirthschaft. Nur einem Liebig war es möglich, trotz des Mangels schlagender Beweise für seine Anschauung über die Ernährung der Pflanzen, welche mit dem ererbten herrschenden Glauben der Praktiker in vollem Widerspruche stand, das grosse Heer der Gegner, die naturgemäss am Hergebrachten festhalten, in verhältnissmässig kurzer Zeit nicht nur zu besiegen, sondern unter seine Fahne zu schaaren.

Die durch Liebig's Eingreifen so brennend gewordene Frage über die Bedeutung der mineralischen Stoffe für das vegetabilische Leben wurde wissenschaftlich exact erst entschieden durch die Versuche von Wiegmann und Polstorff, welche auf Veranlassung einer von der Universität Göttingen ausgeschriebenen Preisfrage unternommen wurden. Die Frage lautete: Finden sich die sogen. unorganischen Elemente, welche in der Asche der Pflanzen gefunden werden, auch dann in den Pflanzen, wenn sie denselben nicht dargeboten werden, und sind jene Elemente so wesentliche Bestandtheile des vegetabilischen Organismus, dass dieser sie zu seiner völligen Ausbildung bedarf? Der Preis wurde im Jahre 1842 den genannten Herren für die folgende Antwort zuerkannt: Das Wachsthum der Pflanzen wird sehr behindert und fast ganz unterdrückt, sobald nicht eine gewisse Menge anorganischer Bestandtheile in auflöslichem Zustande in dem Boden zugegen ist.

Die nächste Frage, deren Beantwortung nun auf experimentellem Wege in Angriff zu nehmen war, musste offenbar lauten: Welche Mineralstoffe sind speciell für die vegetabilische Entwickelung unerlässlich?

Der erste Schritt zur Beantwortung dieser Frage wurde durch zahlreiche Aschenanalysen besonders während der letzten 30 Jahre gemacht. Unter den in der Pflanzenasche gefundenen Mineralstoffen müssen, falls nicht alle für die betreffende Vegetation unentbehrlich sind, sicher doch auch jene enthalten sein, ohne welche sich der Pflanzenleib nicht aufbauen kann. Endgültig kann die Frage aber nicht durch Aschenanalysen, sondern nur durch Culturversuche entschieden werden. Diese jedoch in beweisender, jeden Zweifel ausschliessender Form durchzuführen, ist keine leichte Aufgabe. Seit mehr als drei Decennien arbeiten Professoren und Privatgelehrte, Physiologen und Chemiker mit vereinten Kräften; die Regierungen fast aller civilisirten Staaten und erleuchtete Grossgrundbesitzer bewilligen in Anbetracht der praktischen Wichtigkeit einer entscheidenden Antwort auf die Frage bedeutende Mittel zur Errichtung von Laboratorien und Versuchsstationen, und was wissen wir? Dass Eisen, Kalium, Natrium, Calcium u. Magnesium, Schwefel, Phosphor, Silicium und Chlor sich ausnahmslos in den Aschen der höheren Pflanzen finden; wir wissen aber durchaus nicht, ob das Silicium, das Chlor, das Natrium und vielleicht auch das Magnesium zum Aufbau der Gewächse absolut nothwendig, nicht vielleicht durch andere verwandte Elemente ersetzbar sind etc., und wir werden hierüber so lange im Unklaren bleiben, bis wir über die physiologische Function eines jeden Aschenbestandtheiles in ebenso vollständiger Weise unterrichtet sind, wie über die Rolle des Sauerstoffes, der Kohlensäure und der Salpetersäure bei der Entwickelung der Gewächse.

Schon seit Jahren hegte der Vf. den Wunsch, sich bei der Lösung dieser hochwichtigen Frage zu betheiligen, aber erst seit einem Jahre sind ihm Zeit und Mittel geboten, um die Arbeit in Angriff zu nehmen.

Nach mehreren fruchtlosen Vorversuchen schien es, um über die Bedeutung des einen oder anderen Aschenbestandtheiles bei der Vegetation vielleicht doch in's Klare zu kommen, vor allem wichtig und nothwendig, zu entscheiden, ob derselbe bei der Bildung organischer Substanz oder bei deren Umformung in Formbestandtheile der

Pflanzenleibes in Action kommt. Als Versuchsobjecte zur Beantwortung dieser so formulirten Frage erwiesen sich nach einigem Herumtappen und gestützt auf frühere Beobachtungen, die Feuerbohnen sehr geeignet.

Die Samen enthalten bekanntlich in den Cotylen der Embryonen oder in dem diese umgebenden Gewebe jene Stoffe, welche zum Aufbaue der jungen Pflanze so weit dienen, dass diese sich, auf eigene Kraft angewiesen, selbst ernähren kann. Die Menge dieser Reservenahrung ist in den meisten Fällen eine für den gegebenen Zweck mehr als ausreichende. Dadurch wird die junge Keimpflanze in den Stand gesetzt, ungünstige Verhältnisse während ihrer ersten Entwickelungsstadien leichter zu überdauern. Wären diese allseitig die möglichst vortheilhaften, so würde, bei den Bohnen wenigstens, die Hälfte der thatsächlich in der Regel vorhandenen Reservenahrung ausreichen, damit deren Keimlinge zu kräftigen blüthen- und samenreichen Pflanzen heranwachsen.

Zwischen Individuen, die Vf. in guter Ackererde aus kleinen und grossen Bohnen und aus solchen zog, bei denen ein Keimlappen entfernt wurde, fand sich durchschnittlich kein grösserer Unterschied, als zwischen den verschiedenen, aus gleich grossen (gleich schweren) Samen gezogenen Exemplaren. Jeder in der freien Natur keimende Samen findet, ob der Boden zur vollen Entwickelung des jungen Sprösslinges vorerst geeignet ist oder nicht, in dem Keimwasser gewisse mineralische Stoffe und zwar vorzüglich jene, welche in ihm selbst nur in geringer Menge vorhanden sind.

In Folge dieser Erfahrungen und Reflexionen stellte Vf. sich folgende zwei Fragen:

1. Sind mineralische Nährstoffe für die Keimpflanze, so lange diese auf Kosten der Reservenahrung lebt, überhaupt nothwendig? und falls die Antwort hierauf bejahend lauten würde, ist
2. das Mengenverhältniss der organischen und unorganischen Reservenahrung in Anbetracht der sicher wohl nur einseitigen Abhängigkeit ein sich völlig deckendes, um alle vorhandene Stärke etc. zum Aufbau von Keimorganen zu verwenden?

Zur Lösung dieser beiden Fragen gab es nur einen Weg: die Cultur der Keimpflanzen in destillirtem Wasser unter Verhältnissen, bei denen die Möglichkeit einer Assimilation ausgeschlossen war. Zu letzterem Zwecke braucht man die Pflanzen nur im Dunkel oder im Halbdunkel zu ziehen (d. i. bei einer Lichtstärke, durch welche grüne Organe zur Zerlegung der Kohlensäure nicht befähigt werden). Anfangs wurden die Versuche in Glasgefässen gemacht. Zur Controle wurden natürlich gleichzeitig und daneben stets Pflanzen in Nährstofflösung oder in Ackererde gezogen. Schon das Resultat des ersten mit 200 verschieden schweren (0,8 bis 2,1 Grm.) Bohnen angestellten Versuches war ein überraschendes. Während (bei einer ziemlich constanten Temperatur von 20 bis 21° C.) nach 4 Wochen von den in destillirtem Wasser gezogenen Pflanzen keine einzige mehr lebte, war hingegen von den in Nährstofflösung oder in Töpfen gezogenen noch keine einzige abgestorben.

Das Absterben erfolgte stets in sehr charakteristischer Weise: es vermorschten und vertrockneten die Stengel zuerst unter der Endknospe. Dies geschah aber bei den Individuen derselben Cultur in demselben Gefässe durchaus nicht gleichzeitig; oft schon, wenn der Stengel erst eine Länge von 2 bis 3 Centimtr. erreicht hatte, oft aber auch erst, nachdem derselbe sich bis auf 40 bis 50, ja selbst 60 Centimtr. gestreckt hatte. Die Grösse und Schwere der verwendeten Samen war dabei völlig belanglos und die Cotylen beim Erschlaffen der Stengelspitze noch meist ganz prall und stärkehaltig. Nur ausnahmsweise erhielten sich die Stengelenden bis zur Auswanderung aller Stärke aus den Keimlappen frisch. Dass die Ursache des soeben beschriebenen vorzeitigen Absterbens der Bohnenkeimpflanzen in destillirtem Wasser durch den Mangel mineralischer Nährstoffe bedingt ist, ist zweifellos; es unterbleibt

dasselbe nicht nur bei Culturen im Topfe oder in Nährstofflösung, sondern auch bei der Anwendung von gewöhnlichem Brunnenwasser. Dass dieses Absterben aber unter ganz gleichen Verhältnissen bei dem einen Individuum früher als bei dem anderen erfolgte, konnte entweder dadurch bedingt sein, dass die einen Samen reicher an Aschenbestandtheilen waren, oder dass durch die Wurzeln der älter gewordenen Pflanzen die Glaswände angegriffen wurden, oder dass durch den Staub, welcher zwischen die Fugen des Kastens (in dem die Versuche gemacht wurden) und bei dessen Oeffnen behufs täglicher Erneuerung der Culturflüssigkeit eindrang, die verschiedenen Individuen in ungleicher Weise ernährt wurden.

Um hierüber in's Klare zu kommen, liess sich Vf., da die Culturen von Keimpflanzen in Zinkgefässen misslangen (die Böden der Tassen beschlugen sich mit weissen Krusten von kohlensaurem Zink, die Wurzeln starben kaum nach ihrer Entwickelung und die Stengel wurden höchstens 5 Centimtr. lang), 16 Centimtr. weite, gut versilberte Kupferschalen anfertigen. Diese wurden auf 21 Cmtr. weite Glasschalen gestellt und von tubulirten Glocken verschiedener Höhe bedeckt. In die Glocken wurden, um die für das vegetabilische Wachsthum so schädliche Kohlensäure (Boehm, Ueber den Einfluss der Kohlensäure auf das Ergrünen u. Wachsthum der Pflanzen. Wien. Sitzungsber. 68. 171; C.-Bl. 1873. 600) zu entfernen, Gefässe mit Kalistücken eingehängt, und durch Verschluss des Tubulus mit einem lockeren Baumwollpropfen wurde dem Eindringen von Staub vorgebeugt. Die Glasschalen enthielten etwas Wasser, wodurch der Glockeninhalt von der äusseren Luft abgesperrt wurde. Die Glocken wurden täglich abgehoben und das destillirte Wasser durch frisches ersetzt. Dieses Wasser wurde zweimal destillirt und in einer grossen (8 Liter haltigen) versilberten Kupferflasche mit abschraubbarem Halse (um das Reinigen zu erleichtern) vorräthig gehalten.

Die Resultate der zahlreichen, mittels dieser Apparate im abgelaufenen Winter angestellten Versuche waren von denen der früheren Versuche in Glasschalen, die frei im Kasten standen, nicht wesentlich verschieden, nur gingen die Keimpflanzen unter den oben beschriebenen Erscheinungen durchschnittlich etwas früher zu Grunde. Ausnahmsweise erreichte auch hier bei einzelnen Individuen der Stengel eine Länge von 40—50 Cmtr.

Etwas besser als auf silberplattirten Schalen und fast ebenso gut wie in Glasgefässen gediehen die Bohnenkeimlinge im Allgemeinen auf Porcellantassen; die Wurzeln waren häufig entwickelter und das Absterben der Stengelenden erfolgte durchschnittlich später. Da nicht anzunehmen ist, dass Porcellan von den Wurzeln angegriffen wird (Tassen, in welchen Vf. seit einem Jahre ununterbrochen Bohnenkeimlinge cultivirt, haben noch an der ganzen Innenseite die ursprünglich glänzende Oberfläche) und da andererseits die Pfleglinge in Nährstofflösung auf silberplattirten Schalen vortrefflich gedeihen, vermuthet er, dass die besprochene Differenz eine zufällige war.

Durch die angeführten Versuchsresultate ist die Antwort auf die obengestellte Frage gegeben. Die Ursache des verschiedenzeitigen Absterbens der Individuen gleicher Cultur liegt nicht in den äusseren Culturbedingungen, sondern in der Individualität der einzelnen Samen; die einen enthalten von den zu ihrer Entwickelung nothwendigen Mineralstoffen mehr, die anderen weniger.

Bei den in destillirtem Wasser gezogenen Pflanzen, welche erst später absterben, bemerkt man im Gegensatze zu den in Nährstofflösung gezogenen noch einen weiteren recht augenfälligen Unterschied: Die Primordialblätter bleiben im Vergleiche mit jenen der in Nährstofflösung gezogenen Pflanzen klein, und die Stiele verschrumpfen noch vor dem Absterben der Stengelenden unterhalb der Lamina; die Stiele lösen sich endlich, falls der obere Stengeltheil noch frisch ist, nach Bildung der rundzelligen Schicht.

Durch die bisher mitgetheilten Versuchsresultate sind die zwei oben gestellten Fragen in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise beantwortet:

1. Die mineralischen Nährstoffe sind für die Keimpflanzen schon zur Zeit der Entwickelung ihrer Organe auf Kosten der in den Samen deponirten Reservestoffe unentbehrlich, und
2. Die in den Samen von Phaseolus multiflorus enthaltenen Aschenbestandtheile reichen nicht aus, um die ganze Menge der in denselben vorhandenen organischen Reservenahrung zum Aufbau von Organen der Keimpflanze verwenden zu können.

Die nächste Frage, die sich naturgemäss nun in den Vordergrund stellt, lautet: Welche mineralischen Stoffe sind es, an deren Mangel die Keimpflanze der Bohne vorzeitig zu Grunde geht?

Vf. hat zur Lösung dieser Frage mehrere Versuchsreihen ausschliesslich auf silberplattirten Kupferschalen (auf jede Schale kommen 15 Bohnen; diese wurden früher in destillirtem Wasser während 8 Stunden aufgeweicht und geschält. In den ersten 4 Tagen wurden die Nährflüssigkeiten täglich zwei Mal erneuert) mit den salpetersauren, schwefelsauren, phosphorsauren u. kohlensauren Salzen von Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium u. deren Chloriden, mit völlig übereinstimmendem Resultate, im Dunkeln gemacht. Von der kohlensauren Magnesia, dem kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kalke wurde in destillirtem Wasser so viel aufgeschlämmt, dass die Flüssigkeit milchig getrübt wurde. Die Concentration der übrigen in Wasser löslichen Salze betrug entweder 1 oder 2 pro Mille. Zu den Versuchen mit Chlorcalcium wurden jedes Mal 4 Schalen bestimmt und hierbei Lösungen von $^1/_{10}$, $^1/_3$, 1 und 2 pro Mille verwendet.

In einer Schale wurde den Bohnen nur destillirtes Wasser, in einer zweiten eine vollständige Nährstofflösung und in einer dritten endlich etwas ausgewaschener, mit destillirtem Wasser befeuchteter (kalkreicher) Sand aus dem Wienflusse geboten.

Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

Die Chloride und die kohlensauren Salze*, mit Ausnahme des kohlensauren Kalkes, erwiesen sich geradezu schädlich; die Streckung des Stengels wurde verlangsamt, die kaum hervorgebrochenen Wurzeln getödtet und das Vermorschen und Einschrumpfen der Stengelspitzen nicht beseitigt. Die in Lösungen von schwefelsauren und phosphorsauren Magnesia-**, Kali- u. Natronsalzen gezogenen Keimlinge waren im Allgemeinen kümmerlicher als die meisten Schwesterpflanzen in destillirtem Wasser und gingen durchschnittlich auch früher zu Grunde. Möglicherweise waren aber auch diese Differenzen durch die Individualität der verwendeten Samen bedingt.

Auffallend war aber die günstige Wirkung sämmtlicher Kalksalze. Die in salpetersaurem Kalke von 1 bis 2 pro Mille gezogenen Pflanzen, sowie jene, denen der Kalk als kohlensaures Salz verabreicht wurde, unterschieden sich, besonders erstere, kaum von den in Nährstofflösung oder im Sande des Wienflusses cultivirten. Bei jenen Individuen, welche den Kalk als schwefelsaures oder phosphorsaures Salz in Form eines feinen Pulvers in Wasser vertheilt erhielten, hatte es den Anschein, als ob die Streckung der Stengel im Allgemeinen etwas langsamer erfolgt wäre; vielleicht war dies jedoch mehr zufällig. Auffallend kleiner blieben aber die Blattflächen.

---

* Die schädliche Wirkung der Carbonate besonders auf die Wurzeln ist, in erster Linie wenigstens, wohl durch die alkalische Reaction derselben bedingt.

** Wilhelm Wolf gelang es nicht, in Lösungen von schwefelsaurer Magnesia Bohnenpflanzen mit gesunden Wurzeln fortzubringen; die Wurzeln verloren bald ihre Turgescenz und das weisse Ansehen, die Verdunstung der Pflanze wurde unregelmässig, die Zellenthätigkeit in den Wurzeln vernichtet. „Es ist möglich, dass auch dieses Salz vielleicht von den Wurzeln zersetzt wird und dass ein Zersetzungsproduct zerstörend auf die Pflanzenzellen wirkt." Die landwirthschaftliche Versuchsst. 6. 218.

Vf. glaubt die Ursache hierfür darin zu finden, dass die Pflänzchen von diesen Salzen mehr lösten und aufnahmen als ihnen zuträglich war; auch in einer Lösung salpetersauren Kalkes von 3 bis 4 pro Mille erfolgte die Streckung der Stempel langsamer und die Blattflächen blieben kleiner als in jener von 1 pro Mille.

Eigenthümlich verhielten sich die Pflanzen gegen Chlorcalcium. Die in Lösungen von $^1/_{10}$ oder $^1/_3$ pro Mille gezogenen Keimlinge unterschieden sich in ihrer Entwickelung nicht von den in destillirtem Wasser cultivirten. Durch concentrirtere Lösungen aber wurden die jungen Wurzeln alsbald getödtet und die Stengelstreckung wurde sehr retardirt; die Primordialblätter blieben klein u. verschrumpften endlich sammt der Stengelspitze.

Weitere Versuche im Dunkeln lehrten, dass die giftige Wirkung der kohlensauren Magnesia und des Chlorcalciums durch Zusatz eines gleichen Theiles von kohlensaurem Kalke paralysirt wird. In Lösungen von salpetersaurem Kalke, welche mit Natron- oder Kalisalzen gemischt wurden, entwickelten sich die Pflanzen ganz oder fast so wie bei Abwesenheit der letzteren. Bei Keimpflanzen aber, welche in Lösungen von $^1/_{10}$, $^1/_3$ oder selbst 1 pro Mille Chlorcalcium bei Zusatz von kohlens. Kalke cultivirt wurden, verbreiteten sich die Flächen der Primordialblätter häufig in einer Weise (bis zu 6 Centimtr.), wie sonst niemals bei Verwendung der oben angeführten Kalksalze allein. Es fanden sich jedoch neben Pflanzen mit sehr grossen auch solche mit ganz kleinen Blattscheiben.

Die Antwort auf obige Frage: Welcher mineralische Stoff ist es, an dessen Mangel die Keimpflanzen der Bohne vorzeitig zu Grunde gehen? lautet demnach ganz bestimmt: Dieser Aschenbestandtheil ist der Kalk.

Die Nothwendigkeit des Kalkes für eine gedeihliche Entwickelung der höheren Pflanzen ist längst bekannt; er ist einer jener drei Bestandtheile, welche schon von Saussure für die vegetabilische Entwickelung unentbehrlich erklärt wurde.

Stohmann* beschreibt seine Culturversuche von Maispflanzen in kalkfreier Nährstofflösung wie folgt:

„Schon nach sechs Tagen, wo alle übrigen Pflanzen im Aussehen noch völlig gleich waren, konnte man an diesen ohne Kalk gezogenen Pflanzen deutlich bemerken, wie sie gegen die übrigen zurückblieben. Von da an bis zum 20. Tage, wo alle übrigen schon ein kräftiges Wachsthum zeigten, blieben diese stille stehen; sie lebten, ohne aber im Geringsten vorwärts zu kommen. Die Pflänzchen waren höchstens 2 Centimtr. hoch. Da nach einer solchen fünf Wochen dauernden Vegetation offenbar keine Substanzvermehrung mehr zu erwarten war, wurde eine Pflanze getrocknet, der anderen wurde (am 1. Juli) ein Zusatz von 0,1 Grm. Kalk als Nitrat gegeben. Es ging dadurch eine wunderbare Veränderung mit der Pflanze vor. Schon nach 5 Stunden, am Abend desselben Tages, drangen aus den welk gewordenen Spitzen vier frische grüne Triebe hervor, die sich am nächsten Tage zu Blättern und Stielen entwickelten. Die Pflanze wurde so dicht belaubt, dass sie als Zierpflanze gelten konnte."

Die Pflanze, welche keinen Kalk bekommen hatte, wog nach dem Trocknen 0,300 Grm.; die Pflanze, welche später den Zusatz von salpetersaurem Kalke erhalten hatte, wog trocken 84,300 Grm.; sie lieferte von allen Pflanzen das höchste Erntegewicht. l. c. 320 u. 321.**

* F. Stohmann. Ueber einige Bedingungen der Vegetation der Pflanzen. Ann. 121. 285; C.-Bl. 1862. 452.

** Die Pflanzen der Versuchsreihe ohne Magnesia verhielten sich im Anfang ähnlich wie jene ohne Kalk. „Es trat auch hier ein Stillstand in der Vegetation ein; eine in diesem Zeitpunkte getrocknete Pflanze zeigte ein ungefähr 8 Mal so hohes Gewicht wie der Samen, sie wog getrocknet 0,82 Grm. Nachdem zwei der übrigen Pflanzen salpetersaure Magnesia bekommen hatten, kamen auch sie vorwärts." l. c. 320 und 337.

Bei Wolf's Versuchen haben die Gypslösungen einen besonderen Einfluss geltend gemacht auf die Ausbildung einer Menge feiner, sehr langer Nebenwurzeln. Dasselbe findet in etwas vermindertem Grade in den Lösungen des sauren kohlensauren Kalkes Statt. „Die Kalksalze", schreibt Wolf weiter, „scheinen einen eigenthümlichen Reiz auf die Bildung des Wurzelsystemes auszuüben; denn auch in Kalksalpeterlösungen entwickeln sich die Wurzeln stets kräftiger, als in anderen Lösungen." l. c. 218.

Adolf Mayer sagt in seinem „Lehrbuche der Agriculturchemie" auf Seite 261 und 262: „Allein auch bei diesem constituirenden Stoffe geht unsere Erkenntniss nicht über das Bewusstsein seiner absoluten Nothwendigkeit hinaus; auch für das Calcium kennen wir nicht den physiologischen Act, zu dessen Zustandekommen es nothwendig mitwirken muss und um desswillen die Pflanze seiner nicht entrathen kann. Sein Vorkommen im Blattorgane, nicht blos während dessen Jugend, sondern noch vorherrschender in den herbstlichen Blättern, die im Begriffe sind abzufallen, scheint zwar einen Fingerzeig zu geben, umsomehr als wir wissen, dass niedrige Pilze, die kein Blattorgan besitzen und unfähig sind, organische Substanz zu produciren, auch frei von Calcium erzogen werden können. Allein dieser Fingerzeig ist doch noch mehrdeutig, und wir wissen nicht, ob wir geradezu den Schluss ziehen sollen, dass das Calcium in irgend einer Verbindung eine Rolle spiele bei der Production von organischer Substanz in der chlorophyllhaltigen Zelle, oder ob wir theilweise derartige Ablagerungen namentlich in den alternden chlorophyllhaltigen Organen einem ähnlichen Processe zuschreiben sollen, wie die Ansammlung der für den pflanzlichen Organismus so unwichtigen Kieselsäure."

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Verbesserte Nitroglycerin-Verbindung; von R. Gottheil (Engl. Pat. vom 4. Mai 1874). Man versetzt 100 Thle. Nitroglycerin mit 2—3 Thle. eines Kohlenwasserstoffes, z. B. Naphtalins und mischt diese Lösung mit aufsaugenden Pulvern, z. B.: 1. 75 Thle. Lösung, 23 Infusorienerde und 2 Kreide; oder 2. 70 Thle. Lösung, 20 Infusorienerde, 3 Kreide und 7 Schwerspath. (Ber. Chem. Ges. 9. 200.)

Metallcomposition für Achsenlager und andere der Reibung unterworfene Maschinentheile; von R. Künzel. (Engl. Pat. vom 8. Mai 1874.) 1. Weichere Composition: 0,5—3 p. c. Phosphor, 4—15 p. c. Blei, 4—15 p. c. Zinn, Kupfer in der zu 100 erforderlichen Menge. — 2. Härtere Composion: $^1/_4$—2 p. c. Phosphor, 4—15 p. c. Blei, 4—15 p c. Zinn, 8—20 p. c. Zink, Kupfer in der zu 100 erforderlichen Menge. (Ber. Chem. Ges. 9. 201.)

Seifenfabrication; nach G. Tardani. (Engl. Pat. durch A. V. Newton vom 7. Mai 1874.) Man bereitet zuerst mit gelöschtem Kalk eine Kalkseife und versetzt diese, nach Entfernung des Glycerins, mit Soda. Die so erhaltene Natronseife wird von dem kohlens. Kalk getrennt, letzterer in üblicher Weise calcinirt und wieder verarbeitet. Statt der Kalkseife kann man auch Bleiseife darstellen, die nach dem Zersetzen durch Soda Bleiweiss geben würde. (Ber. Chem. Ges. 9. 201.)

Vernickeln auf galvanischem Wege, von W. Baker und J. Unvin. (Engl. Patent vom 29. April 1874.) Das Bad hierzu hat folgende Zusammensetzung: 100 Pfd. Nickelsulphat, 53 Weinsteinsäure, 14 Aetznatron und 100 Pfd. Wasser. (Ber. Chem. Ges. 9. 199.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 17. **Chemisches** 26. April 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze, von Joseph Böhm. (Schluss.) — Ueber die secundären Monamine, welche durch Einwirkung von flüssigem Tolnidin auf Anilinchlorhydrat entstehen, von Ch. Girard u. Ed. Willm. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Krönig, Notiz über *Vocallaute* und eine neue *natürliche Stimmgabel.* (Pogg. Ann. 157. 339.)

Stefan, Untersuchungen über die *Wärmeleitung in Gasen*: Relative Bestimmungen des Wärmeleitungsvermögens verschiedener Gase. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 72. 69; C.-Bl. 1875. 529.)

Mach und **Wosyka**, Ueber einige *mechanische Wirkungen des elektrischen Funkens.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. W. **72.** 14.)

Fitz-Gerald Minarelli, Ueber das *thermoelektrische Verhalten einiger Metalle beim Schmelzen und Erstarren.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **71.** 694; C.-Bl. 1875. 273.)

Paluj, Beitrag zur Bestimmung des *mechanischen Wärmeäquivalentes.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **72.** 53; Pogg. Ann. **157.** 437; C.-Bl. 1875. 529.)

Handl, Weitere Beiträge zur *Moleculartheorie.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. der W. 72. 102; C.-Bl. 1875. 529.)

W. Siemens, Messung der *Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Elektricität* in suspendirten Drähten. (Pogg. Ann. **157.** 309.)

H. Krüss, Bemerkungen zu L. Hermann's Aufsatze: Ueber *schiefen Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen.* (Pogg. Ann. **157.** 335.)

v. Lang, Ueber die *Abhängigkeit der Circularpolarisation des Quarzes von der Temperatur.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. W. **71.** 707; C.-Bl. 1876 129.)

Salet, *Spectrum des Stickstoffes und das der Alkalimetalle* in Geissler'schen Röhren. (Ber. Chem. Ges. **9.** 354; C.-Bl. 1876. 177.)

3. Anorganische Chemie.

Hammerl, Ueber die *Siedepunkte der Chlorcalciumlösungen;* über die *latente Schmelzwärme des Dihydrates der Schwefelsäure.* (Sitzungsber. der Wien. Akad. der Wiss. **72.** 8; C.-Bl. 1875. 513. 530.)

P. Caspari, Ueber die *Natur der Säure in den Auflösungen der bleichenden Chlorverbindungen.* Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass in diesen Verbindungen unterchlorige (nicht chlorige) Säure vorhanden ist. Dieselbe kommt je nach den Umständen frei oder gebunden vor. Neben der unterchlorigen Säure bildet sich eine, deren Sauerstoffgehalt der Menge Chlorid entspricht. (Arch. Pharm. [3] **8.** 229.)

L. Limpach, Ueber die *Natur des Chlorkalkes und der bleichenden Chlorverbindungen.* Vf. erwähnt zunächst die Ansicht von Berzelius, nach welcher das bleichende Princip des Chlorkalkes ein Körper ist, in dem sich die Base an eine Säure gebunden findet; gleichzeitig mit dieser Säure muss sich eine dem Sauerstoffgehalte der Säure entsprechende Menge

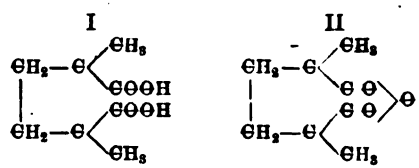
Chlorid bilden. Die in Frage kommende Säure ist chlorige Säure. Hiernach geht Vf. auf die Ansichten der neueren Chemiker ein, nach welchen die Säure nicht chlorige, sondern unterchlorige Säure ist, und erwähnt schliesslich noch die von verschiedenen Chemikern neuerlich aufgestellte Ansicht, dass der Chlorkalk nicht ein Gemisch von unterchlorigs. Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat sei, sondern dass er aus Kalkhydrat, dessen eines Hydroxyl durch Chlor und dessen anderer Hydroxylwasserstoff durch Chlor ersetzt sei, bestehe und dass die Bildung des Chlorkalkes nach folgender Gleichung vor sich gehe:

$$Ca<_{OH}^{OH} + 2\,Cl = Ca<_{OCl}^{Cl} + H_2O.$$

Im Folgenden stellt er Versuche an, die über die beiden letzteren Ansichten entscheiden sollen. Er leitet in eine Lösung von kohlensaurem Kali Chlor ein und beweist darauf durch Wolters Reagens, dass unterchlorige Säure gebildet worden. Ein gleiches Resultat erhält er beim Behandeln von Kalilauge mit Chlor und kommt daher zu dem Schlusse, dass die Bleichflüssigkeiten unterchlorigsaures Salz und Chlorid enthalten. Darauf folgen Untersuchungen von bezogenem und von selbst dargestelltem Chlorkalke. In keiner Sorte kann Vf. unterchlorige Säure nachweisen, sondern erhält beim Versetzen mit irgend einer Säure immer freies Chlor. Dieses Verhalten, sowie auch die Thatsache, dass zwei Sorten Chlorkalk von gleichem Gehalte an wirksamem Chlor einen verschiedenen Gehalt an Chlorcalcium enthielten, bestimmt den Vf. zur Annahme der Ansicht, dass dem Chlorkalke die Formel $CaOCl_2$ zukomme. Zum Schlusse wird nochmals resumirt: 1. die Bleichflüssigkeiten enthalten unterchlorigsaures Salz und Chlorid; 2. der Chlorkalk ist Kalkhydrat, dessen eines Hydroxyl und dessen zweiter Hydroxylwasserstoff durch Chlor ersetzt sind, $CaOCl_2$. (Arch. Pharm. [3] **8**. 232.)

4. Organische Chemie.

R. Fittig und **L. Paul**, Zur Kenntniss der *Beziehungen zwischen organischen Säureanhydriden und Säuren*. In einer früheren Mittheilung (1875. 151) hat Vf. erwähnt, dass Prehn, als er das Product der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge behandelte, darauf mit Schwefelsäure destillirte und das Destillat mit kohlensaurem Calcium sättigte, ausser methakrylsaurem Calcium ein in Wasser schwer lösliches Calciumsalz erhielt, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Dieses Salz hat nach neuen Untersuchungen die Formel $C_5H_{10}O_4Ca + H_2O$. Mit Salzsäure versetzt scheidet es ein farbloses Oel ab, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, sich mit den Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt und für sich destillirt, bei 242° ohne Zersetzung siedet. Bei −18° blieb es flüssig. Die Analysen ergaben die Formel $C_5H_{10}O_3$. Die Verbindung ist demnach nicht die dem Calciumsalze entsprechende Säure, sondern das durch Wasserabspaltung daraus entstandene Anhydrid und als solches documentirt sie sich auch durch alle ihre Eigenschaften. — Ausser dem Calciumsalze wurden noch das Barium- und Silbersalz dargestellt. Die Zusammensetzung dieser Salze zeigt, dass sie die Salze einer zweibasischen Säure, $C_5H_{12}O_4$, sind, welche sich indess aus ihnen nicht isoliren lässt. Diese neue Säure, welche die Vff. *Xeronsäure* nennen, ist polymer mit der Crotonsäure und ihre Bildung aus der Citronensäure ist leicht verständlich. Bei der Bildung der Citraconsäure spaltet sich von dem Molekül der Aconitsäure ein Molekül Kohlensäure ab. Durch Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure würde sich eine Säure von der Zusammensetzung der Crotonsäure bilden, die aber unter den obwaltenden Versuchsbedingungen sich polymerisiren kann. Da nun die Citraconsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Methakrylsäure übergeht, so ist es wahrscheinlich, dass die Xeronsäure Dimethakrylsäure und nach der Formel I constituirt ist. Dem aus der Citronensäure direct entstehenden Anhydrid würde dann die Formel II



zukommen. Die Vff. werden das Studium der Xeronsäure fortsetzen und dabei auch versuchen, ob sie aus der Methakrylsäure oder der Citraconsäure darstellbar ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 116.)

M. Nencki, Ueber das *Propylen-* u. das *Isopropylenguanamin*. Ganz ähnlich wie sich das ameisensaure und essigsaure Guanidin beim Erhitzen verhält (1875. 51), so giebt auch das buttersaure Guanidin unter starker Ammoniakentwickelung die entsprechende Base: *Propylenguanamin* nach:

$(CN_2H_5C_4H_8O_2)_2 = CH_3 - CH_2 - CH{=}C_2N_5H_5 + 2(C_4H_8O_2NH_3 + CO_2 + 2NH_3$.

Das Propylenguanamin krystallisirt wasserfrei in viereckigen rechtwinkeligen Tafeln oder in kugeligen Krystallen oder endlich in hemiëdrischen Gestalten (Sphenoïden) mit krummen Flächen. Es löst sich in 53,7 Thln. Wasser bei 14,5° C. und in 7 Thln. siedend heissem Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Natronlauge gefällt, worin es ziemlich unlöslich ist; durch Ammoniak wird es nicht gefällt. In Alkohol ist es leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen und Blättchen. Mit überschüssigem Silbernitrat giebt es ein schön krystallisirendes Argentonitrat. — Unter Anwendung von isobuttersaurem Guanidin erhält man das *Isopropylenguanamin*, welches in 48,6 Thln. heissen Wassers und in 176,7 Thln. Wasser von 18° löslich ist. In Alkohol löst es sich leichter, jedoch ist es auch darin schwerer löslich als das normale Propylenguanamin. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in rhombischen Krystallen; von dem normalen Propylenguanamin unterscheidet es sich auch noch dadurch, dass es durch Ammoniak gefällt wird. Es bildet ein in concentrischen Nadeln krystallisirendes Nitrat und ein ebenfalls krystallinisches Argentonitrat. (Ber. Chem. Ges. **9**. 228.)

M. Nencki, Ueber die *Spaltungsproducte des Aceto- (Methylen-) Guanamins*. Durch Einwirkung conc. Alkalien zerfällt das Acetoguanamin in *Guanid* und Ammoniak nach: $C_4N_5H_7 + H_2O = C_4N_4H_6O + NH_3$. Das Guanid ist in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und Ammoniak so gut wie unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren, womit es leicht lösliche, krystallisirende Salze bildet. In fixen Alkalien ist es ebenfalls leicht löslich und giebt mit dem Alkalihydrat in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindungen. Es erinnert daher in seinem Verhalten an das Guanin, das man sich als Guanid, in dem ein H durch CN ersetzt ist, denken kann. — Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, zerfällt das Acetoguanamin in *Guanamid* und Ammoniak. Das Guanamid ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, nur wenig löslich in Alkohol und krystallisirt aus einer heissen alkoholischen Lösung in kleinen rhombischen Nadeln. Die Ausbeute von Guanamid ist nicht gross, man erhält nur 20 p. c. der theoretisch berechneten Menge. Ein schön krystallisirendes Platinsalz dieser Verbindung wird erhalten durch Vermischen einer conc. wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssiger alkoholischer Platinchloridlösung. Mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. giebt das Guanamid Cyanursäure. Chlor reagirt nach der Gleichung

$$C_4N_5H_5O_2 + 4Cl + H_2O = C_4H_5Cl_2N_5O_2 + 2HCl.$$

Den hierbei entstehenden Körper nennt Vf. *Dichlorguanamidin*. Brom reagirt nach

$$C_4NH_5O_2 + 6Br + H_2O = C_4N_5H_4Br_2O_2 + HBr$$

und giebt *Tribromguanamidin*. Dasselbe zerfällt beim Erhitzen mit Wasser leicht in Cyanursäure und Chloroform.

Unter anderen (näher bezeichneten) Umständen erhält man einen Körper von der Formel $C_4N_5H_5Cl_2$, welcher saure Eigenschaften besitzt aber durch Einwirkung von Säure in einen basischen Körper übergeht von gleicher Zusammensetzung, welcher jedenfalls als *Dichlorguanamin*, d. h. als Acetoguanamin, in welchem die zwei Methylwasserstoffe durch Cl_2 ersetzt sind, zu betrachten ist. Schliesslich hebt Vf. durch folgende Zusammenstellung die Analogie hervor, welche in der Zersetzung des Acetoguanamins und des Melamins durch Säuren und Alkalien besteht.

So giebt mit Kali gekocht:

$$\underset{\text{Melamin}}{C_3N_6H_6} + H_2O = \underset{\text{Ammelin}}{C_3N_5H_5O} + NH_3$$

$$\underset{\text{Acetoguanamin}}{C_4N_5H_7} + H_2O = \underset{\text{Guanid}}{C_4N_4H_6O} + NH_3$$

ferner mit SO_4H_2 erwärmt:

$$\underset{\text{Melamin}}{C_3N_6H_6} + 2H_2O = \underset{\text{Ammelid}}{C_3N_4H_4O_2} + 2NH_3$$

$$\underset{\text{Acetoguanamin}}{C_4N_5H_7} + 2H_2O = \underset{\text{Guanamid}}{C_4N_5H_5O_2} + 2NH_3$$

und bei weiterer Oxydation:

$$\underset{\text{Melamin}}{C_3N_6H_6} + 3H_2O = \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3H_3O_3} + 3NH_3$$

$$\underset{\text{Guanamid}}{C_4N_5H_5O_2} + 4O = \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3N_3H_3O_3} + CO_2 + H_2O$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 232.)

E. Bandrowski, Ueber die *Condensationsproducte des valerians. und capronsaure*

Guanidins. Analog dem butters. Guanidin (vgl. oben die Abhandl. von Nencki) zersetzt sich auch das valerians. Guanidin beim Erhitzen nach der Gleichung

$$(CH_5N_3.C_5H_{10}O_2)_2 = C_7H_{13}N_5 + 2(C_5H_{10}O_2.NH_3) + CO_2 + 2NH_3$$

und liefert ein weiteres Homologes des Formo- und Methylenguanamins, nämlich das *Butylenguanamin*, welches eine schwache Base ist und deshalb nur mit starken Mineralsäuren Salze liefert. Vf. gewann das salzsaure, das schwefels. und das Silberdoppelsalz. Ferner entsteht in derselben Weise durch Erhitzen von caprons. Guanidin das *Amylenguanamin*, $C_9H_{15}N_5$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 240.)

M. Nencki, Ueber die *Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 244.)

J. Tscherniak, Ueber die Darstellung der *einfach gebromten Nitrofettkörper* und über die *Bromsubstitutionsproducte des Nitromethans.* (Ann. Chem. **180**. 123; C.-Bl. 1874. 547.)

v. Zepharovich, Krystallographisch-optische Untersuchungen einiger Campherderivate. Diese beziehen sich auf die folgenden von J. Kachler dargestellten Verbindungen: 1. Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, 2. Oxycamphoronsäure, $C_9H_{12}O_6$, 3. indifferente Verbindung, $C_9H_{12}O_3$, 4. Hydrooxycamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, 5. Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, 6. saures sulphocamphylsaures Blei, $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12} + 4H_2O$. Die Krystalle der Verbindungen 1—5 sind monoklin (1—3) und triklin (4, 5) und ungeachtet des differenten Krystallisations-Typus goniometrisch verwandt. Die Oxycamphoronsäure ist dimorph, in beiden Formen monoklin mit sehr ähnlichen, zum Theile gleichen Flächenneigungen, aber verschieden in optischer Beziehung und in der Spaltbarkeit; krystallographisch schliessen sich zunächst an, die Camphersäure und die indifferente Verbindung, welche letztere, in flächenarmen Combinationen auftretend, nur unvollständig bestimmt werden konnte, — es folgen dann die trikline Hydrooxycamphoronsäure und die sich am meisten von den früheren entfernende Pimelinsäure. Das Bleisalz stellt sich krystallographisch, wie chemisch abseits von den vorgenannten Substanzen; jedoch lassen die Krystalle derselben, mit den rhombischen Formen des Bleisalzes verglichen, einige Aenlichkeit in der Neigung analoger Flächen erkennen.

In einem Nachtrage berichtet Vf. noch über Untersuchungen des rhombischen Campersäureanhydrids, $C_{10}H_{14}O_3$ und der triklinen Sulphocamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$, von welchen es erst in der Zwischenzeit gelungen ist, messbare Krystalle darzustellen. An der bereits früher behandelten monoklinen Camphersäure wurden Zwillinge nach einem bisher nicht beobachteten Gesetze aufgefunden. (Wien. Anz. 1876. **1**. 35.)

Ad. Claus und **Rimbach**, Ueber *Sulphoharnstoffderivate.* Durch Eintragen einer Sublimatlösung in eine Sulphoharnstofflösung (1. Mol. Sublimat auf 4 Mol. Sulphoharnstoff) erhält man Krystalle von der Formel $4(CN_2H_4S).HgCl_2$. Trägt man mehr als die angegebene Menge Sublimat ein, so erhält man einen Niederschlag von kreideartigem Aeusseren, der die Zusammensetzung, $2(CN_2H_4S)HgCl_2$, hat. Oxalsaurer Sulphoharnstoff kann, wie bekannt, nicht direct erhalten werden. Die Vff. hofften, ihn auf einem ähnlichen Umwege, wie die Darstellung des salzsauren Sulphoharnstoffes aus der Zinnchlorürverbindung gelungen ist, aus einer Verbindung von oxalsaurem Silber mit Sulphoharnstoff durch Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff zu erhalten. — Wird frisch gefälltes, oxalsaures Silber mit wässeriger Sulphoharnstofflösung bis zum Sieden erhitzt, so erfolgt lebhafte Reaction, indem das oxalsaure Silber als solches verschwindet und statt dessen ein schwarzer, schlammiger Niederschlag entsteht, der beim Erkalten der Flüssigkeit mit glänzenden, weissen Kryställchen durchsetzt wird. Wird diese Masse mit sehr vielem Wasser ausgekocht, so fallen beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung schöne, glasglänzende nadelförmige Krystalle aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, eine Verbindung von der Formel $6(CN_2H_4S).C_2O_4Ag_2$ repräsentiren. Die Krystalle reagiren neutral und erleiden beim Erwärmen mit Wasser auf circa 60° Zersetzung, indem Bräunung durch Silberausscheidung eintritt. Durch Schwefelwasserstoff wird Schwefelsilber abgeschieden und die davon abgeschiedene saure Lösung hinterliess beim Eindunsten Krystalle von Oxalsäure und unverändertem Sulphoharnstoff. Als das Salz etwa 6 Stunden lang mit vielem Wasser gekocht war, hatte sich wieder eine beträchtliche Menge des schwarzen Niederschlages gebildet, beim Erkalten des heissen Filtrates aber schieden sich doch noch beträchtliche Mengen der unveränderten Verbindung ab. In der davon abfiltrirten Lösung war Oxalsäure und unveränderter Sulphoharnstoff mit Sicherheit nachzuweisen und jedenfalls noch eine schwefelfreie Verbindung (Cyanamid oder ein Derivat desselben?). Bei der ersten Einwirkung des oxalsauren Silbers auf den Sulphoharnstoff sowohl, wie bei der Zersetzung der krystallisirten Verbindung durch Kochen mit Wasser entwickelt sich immer Kohlensäure, so dass höchst wahrscheinlich die Zersetzung gleichzeitig nach zwei Richtungen verläuft, derart, dass einerseits ein Theil des Sulphoharnstoffes entschwefelt wird unter Abscheidung von Schwefelsilber, u. andererseits ein Theil des oxalsauren Silbers in Kohlensäure und metallisches Silber zerfällt. — Erhitzt man Sulphoharnstoff mit Trichloressigsäure zu gleichen Molekülen im Wasserbade, so tritt sofort Zersetzung ein unter langsamer Entwickelung von Schwefelwasserstoff u. Kohlensäuregas. Eine Addition beider Körper, wie solche bei Monochloressigsäure eintritt,

scheint hier nicht zu erfolgen, doch werden die Vff. die Untersuchung fortsetzen. (Ber. Chem. Ges. 9. 226.)

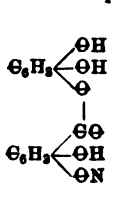
C. Etti, Ueber die *Gerbsäure aus den Hopfenzapfen*. Vf. beschreibt die Darstellung dieser Säure, welche er in Form eines rehfarbigen Pulvers erhielt. Dasselbe löste sich leicht in Wasser, verdünntem Weingeist und Essigäther, in absolutem Alkohol ist es weniger löslich und in Aether ganz unlöslich. Die wässerige Lösung fällt Eiweiss, macht Leimlösung opalisirend, ohne eine Fällung zu verursachen, fällt Brechweinsteinlösung nicht, dagegen schwefelsaure Kupferlösung schmutziggrün. Aus der Lösung fällen Chlornatriumlösung und Mineralsäuren die Gerbsäure als isabellenfarbigen Niederschlag aus. Ferner entfärbt die Gerbsäurelösung die Jodstärke, sie wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und reducirt alkalische Kupferlösung reichlich. Von Alkalien wird sie dunkelrothbraun gefärbt, mit Aetzbaryt u. Aetzkalk entstehen braungelbe Niederschläge, essigsaures Blei bildet in ihr einen rein gelben Niederschlag, der aber erst vollständig abgeschieden wird auf Zusatz von Aetzammoniak bis zur genauen Neutralisation. Bei längerem Stehen der wässerigen Gerbsäurelösung in gewöhnlicher Temperatur entsteht ein röthlichgelber Niederschlag, reichlicher und schneller erhält man ihn durch Abdampfen. Die Analyse ergab im Mittel 56,68 C und 5,08 H. Hieraus sowie aus der Untersuchung der Spaltungsproducte (Glykose und ein zimmtrother Körper, welcher mit schmelzendem Kali Phloroglucin und Protocatechusäure giebt) lässt sich die Formel $C_{28}H_{24}O_{13}$ ableiten, und die Gleichung für diese Spaltung würde sein:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{28}H_{24}O_{13}} + 3H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7O_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2C_6H_6O_3} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{16}O_6}$$

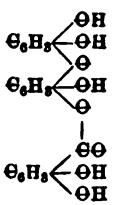
Der genannte rothe Körper entstand aus der Hopfengerbsäure unter Aufnahme von Wasser:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{28}H_{24}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Neuer Körper}}{C_{19}H_{14}O_8} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

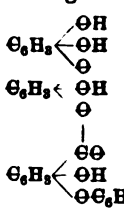
Die Hopfengerbsäure scheint hiernach nahe verwandt oder vielleicht identisch zu sein mit den schon früher von Anderen untersuchten Gerbsäuren der Eichenrinde, der Ratanhiawurzel, des Rhizoms von Filix mas Sw., der Rinde von China nova. Vf. stellt das Verhalten dieser Körper tabellarisch zusammen. Schliesslich macht er noch darauf aufmerksam, dass die Hopfengerbsäure nicht als Säure, sondern als zusammengesetzter Aether betrachtet werden dürfte, indem sie zufolge ihrer Spaltungsproducte in nächster Beziehung zum Maclurin steht, welcher Körper nach Hlasiwetz eine Aetherverbindung ist:



Phloroglucin-Protocatechusäure. Maclurin.



Diphloroglucin-Protocatechusäure.



Diphloroglucin-Glykose-Protocatechusäure. Hopfengerbsäure.

(Ann. Chem. 180. 223.)

E. v. Gerichten, Ueber das *Terpen des Petersilienöles*. (Ber. Chem. Ges. 9. 258.)

A. Hilger, Ueber *Hesperidin*. Am zweckmässigsten wird das Hesperidin nach E. Hoffmann, welcher die folgenden Versuche auf des Vf.'s Veranlassung ausgeführt hat, aus den unreifen getrockneten Pomeranzen dargestellt. Das gröblich gepulverte Material wird zunächst mit kaltem Wasser extrahirt und hierauf wiederholt mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol behandelt, der etwa 1 p. c. Kaliumhydroxyd zugesetzt war. Aus dieser Flüssigkeit wurde das Hesperidin durch Uebersättigen mit Salzsäure in dichten Sphärokrystallen ausgeschieden, von gelblicher Farbe, bedeutende Mengen der Mutterlauge einschliessend. Der Reinigungsprocess erfordert vorsichtige Arbeit und wird zuerst durch Lösen des rohen Hesperidins in 5 p. c. Kalilauge in der Kälte eingeleitet. Diese Lösung, mit grösseren Mengen von Alkohol versetzt, scheidet Verunreinigungen in Form brauner, harziger Massen aus, so dass die darüber stehende Lösung heller von Farbe wird und nach Uebersättigung mit Salzsäure fast reine Hesperidinkrystalle lieferte. Rein weiss endlich kann das Hesperidin nur durch wiederholtes Auskochen mit Essigsäure enthaltendem Wasser erhalten werden. Das Hesperidin krystallisirt aus Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren in feinen, weissen, mikroskopischen Nadeln, aus wässeriger alkalischer Lösung beim Uebersättigen mit Säuren in Sphärokrystallen, aus alkoholischer, alkalischer Lösung nach dem

Uebersättigen mit Säuren in Nadelaggregaten und Sphärokrystallen von sehr voluminöser Beschaffenheit. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich (5000 Theile), löst sich dasselbe leichter in Alkohol und besonders heisser Essigsäure, dagegen nicht in Aether, Benzol, fetten oder ätherischen Oelen. Verdünnte Säuren sind beim längeren Kochen sogar ohne Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend unter Rothfärbung, reine Alkalien nehmen Hesperidin in der Kälte zu Anfangs farblosen, später sich gelb und orange färbenden Flüssigkeiten auf. Baryt, Kalkhydrat, Kohlensäure, Alkalien, basisches Bleiacetat wirken mehr oder weniger lösend, Alkohol scheidet Hesperidin aus concentrirten Lösungen in Sphärokrystallen weiss aus, Metallsalze sind ohne fällende Wirkung, alkalische Kupferoxydlösung wird beim Kochen nicht reducirt. Zwei Reactionen verdienen endlich zur Erkennung von Hesperidin noch Erwähnung: 1. Wird Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockene verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und nur vorsichtig erwärmt, so treten charakteristische Farbennüancen von Roth zu Violet auf. 2. Werden etwa 0,1—0,2 Grm. Hesperidin mit der 10fachen Menge concentrirter Kalilauge in einer Schale so lange erhitzt, bis beginnende Schmelzung und Entfärbung eingetreten ist, so tritt nach Neutralisation mit einer Säure auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung entweder sofort eine grüne Färbung ein, oder nach Zusatz von Sodalösung eine durch Grün, Blau, Violet in's Roth übergehende Färbung auf, von gebildeter Protocatechusäure herrührend. (Selbstverständlich wird diese Reaction mit allen Glykosiden getheilt werden, welche mit Kaliumhydroxyd als Endproduct Protocatechusäure liefern.) Die weiteren Versuche erstreckten sich auf Einwirkung von Fermenten, verdünnten Säuren bei höheren Temperaturen im zugeschmolzenen Rohre, Zersetzung mit Kaliumhydroxyd, Feststellung der Elementar-Zusammensetzung nebst Molecularformel, deren bis jetzt gewonnene Resultate Vf. einstweilen folgen lässt, da E. Hoffmann nach Abschluss seiner Arbeiten ausführlicher referiren wird.

1. Das Hesperidin von Brandes, Lebreton, Jonas, Pfeffer ist identisch. 2. Das Hesperidin De Vry's muss entweder als Gemenge oder als ein Drittes von Hesperidin und Murrayin (einen von De Vry beschriebenen Glykoside der Hesperideen) verschiedenes Glykosid betrachtet werden. Der Hesperidinzucker Dehn's hat mit dem Hesperidin nichts zu thun. 3. Das Hesperidin ist ein Glykosid, welchem die Molecularformel $C_{18}H_{21}O_9$ vorerst gegeben werden darf. 4. Durch Einwirkung verdünnter Säuren spaltet sich Hesperidin in Glykose und einen krystallisirbaren Spaltungskörper von der Molecularformel $C_{12}H_{11}O_4$. 5. Das Hesperidin sowohl, als sein Spaltungskörper durch Säuren, erleiden durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd rasch einen Zerfall des Moleküles; unter den dabei entstehenden Zersetzungsproducten ist ein alkoholartiger, flüchtiger Körper und eine wohlcharakterisirte Säure nachgewiesen. Als Endproduct der Zersetzung mit Alkalien tritt Protocatechusäure auf. Aus den Elementaranalysen ergab sich die Formel $C_{10}H_8O_5$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 26.)

Th. Morawsky, *Mesaconsaures Natrium und Chlor.* (Sitzungsb. d. Wien. Akad. d. W. **72**. 157: C.-Bl. 1875. 500.)

J. Oser, Ueber die *Gerbsäuren der Eiche.* (Sitzungsb. d. Wien. Akad. d. W. **72**. 165; C.-Bl. 1875. 517.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Kallen, Ueber *Helenin* und *Alantcampher*. In einer früheren Mittheilung (1873. 215) hat Vf. gezeigt, dass das Helenin Gerhardt's kein reiner Körper ist, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen, von denen er den einen, das Helenin, rein darstellte und nach der Formel C_6H_8O zusammengesetzt fand. Weitere Versuche ergaben nun, dass die durch Ausziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen des Auszuges mit Wasser erhaltenen Krystalle ausser dem Helenin noch zwei Körper enthalten. Den einen, der ebenso wie das Helenin in sehr geringer Menge vertreten ist, konnte man bis jetzt nicht vollständig rein erhalten, doch ist derselbe nach den damit angestellten Versuchen unzweifelhaft isomer mit dem Laurineencampher. Vf. hat denselben mit dem Namen *Alantol* bezeichnet. Den weitaus grössten Theil der Krystallmasse dagegen bildet ein Körper, der nach der Formel $C_{15}H_{20}O_2$ zusammengesetzt und als das Anhydrid einer Säure, der *Alantsäure*, zu betrachten ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 154.)

E. Salkowsky, Ueber das *Verhalten schwefelartiger Substanzen im Thierkörper. Abhängigkeit der Wirkung von der Constitution.* Vf. theilt folgende Resultate einer ausführlichen Untersuchung mit: 1. Die Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) und Amylschwefelsäure passiren den Körper ohne Veränderung, sie vermehren die Schwefelsäure des Harnes nicht. — 2. Die Sulphäthylsäure (Aethylsulphosäure, $C_2H_5.SO_3H$) erscheint zum grössten Theile unverändert im Harne; sie vermehrt die Schwefelsäure des Harnes nur unbedeutend. Dies gilt sowohl von der durch Oxydation aus Merkaptan etc., wie der aus Jodäthyl u. schwefligsauren Alkalien dargestellten Säuren. — 3. Die Isäthionsäure zersetzt sich in viel stärkerem Grade, sie vermehrt die SO_4H_2 des Harnes ansehnlich, namentlich

bei Pflanzenfressern, weniger beim Fleischfresser; ein Theil erscheint unverändert im Harne. Die Zersetzung erfolgt sowohl bei Einführung unter die Haut, wie in den Magen u. Darm. Nur in dem letzteren Falle aber bildet sich gleichzeitig unterschweflige Säure und zwar in ansehnlicher Menge. Die Bildung dieser Säure tritt auch nur beim Pflanzenfresser ein. — 4. Das Verhalten der Amidoisäthionsäure (Taurin) ist bereits früher besprochen. 5. Die Uramidoisäthionsäure wird, Kaninchen in den Magen gebracht, auch von diesen unverändert ausgeschieden. 6. Die Disulphätholsäure erscheint unverändert im Harne, höchstens eine sehr kleine Menge Schwefelsäure liefernd. — Alle diese Säuren äussern keine toxische Wirkung. Die schwefelhaltigen Substanzen mit 1 Atom S im Mol. sind ungiftig, wenn der Schwefel mit einer oder beiden Affinitäten an Sauerstoff gebunden ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 140.)

E. Salkowski und **Weiss**, Ueber die *Quelle des Indicans im Harne der Fleischfresser*. Jaffé hat die Vermuthung ausgesprochen, dass die Quelle des normalen Indicangehaltes des Harnes das bei der Pankreasverdauung gebildete Indol sei. Da nun die verschiedenen Eiweisskörper bei der Pankreasverdauung verschiedene Mengen Indol liefern, so müssten sich diese Unterschiede, wenn obige Ansicht die richtige wäre, im Indicangehalte des Harnes ausdrücken. Die Vff. haben hierüber vergleichende Versuche angestellt. Bei Fütterung eines Hundes mit Leim, welcher kein Indol giebt, waren die Indicanmengen sehr gering, bei Fütterung mit Blutfibrin bedeutend höher (16—17 Mgrm.). Fleischfütterung gab eine noch grössere Indicanmenge. Die Versuche sollen mit anderen Albuminsubstanzen fortgesetzt werden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 138.)

O. Hasse, Ueber die *ungeformten Fermente*. Vf. ging bei seinen Untersuchungen von der zuerst von Du Bois-Reymond ausgesprochenen Thatsache aus, dass die Salze der Alkalien die Säuerung des Muskels hindern; er stellte sich die Aufgabe, die Wirksamkeit verschiedener Salze nach dieser Richtung festzustellen, in der Idee, dass dieselbe abhängig sein würde von dem Anziehungsvermögen der Salze für Wasser. Als Maass für dieses betrachtet Vf. die Dampfbespannung der Lösung, die für eine Reihe von Salzen durch Untersuchungen von Wüllner festgestellt ist. Durch Kochsalzlösung entblutete Froschmuskeln wurden mit dem betreffenden Salz verrieben, noch weiter mit Salzlösung verdünnt, filtrirt, das Filtrat mit Lackmus blau gefärbt und nun der Eintritt der spontanen Säuerung beobachtet. Die Versuche zeigten die erwartete Gesetzmässigkeit nicht, wohl aber zeigten sich Differenzen, die zu genaueren Untersuchungen aufforderten. Diese wurden an anderen Fermentationsvorgängen ausgeführt, und zwar zunächst mit der Einwirkung von Speichel auf Stärke. Bei Verwendung von Kochsalzlösung fiel die Zuckerbildung bei einem gewissen Gehalte an Chlornatrium (3,85 p. c.) stärker aus, als ohne Kochsalz, bei höherem Gehalt schwächer. Die Invertisirung von Rohrzucker durch verdünnte Schwefelsäure wurde durch verschiedene Salze in verschiedenen Concentrationen nur gehemmt, durch keines gefördert. — Ausgedehntere Versuche wurden angestellt mit der Inversion des Rohrzuckers durch das invertirende Ferment der Hefe, dem Speichel, Pankreasferment und der Diastase in der Einwirkung auf Amylum. Die angewendeten Salze sind die Sulphate, Nitrate und Chloride des Kalium, Natrium und Ammonium. Bei der Inversion des Rohrzuckers wurden auch die Salze der alkalischen Erden verwendet. Das gemeinsame Resultat lässt sich etwa folgendermaassen formuliren. 1. Die Salze haben einen nachweisbaren Einfluss auf die Menge des Fermentationsproductes bald nach der positiven bald nach der negativen Seite. 2. Für die Art des Einflusses, ob positiv oder negativ und die Grösse desselben sind bestimmend: a) die Natur des Salzes, b) seine Concentration, c) die Art der Fermentation. Ein und dasselbe Salz kann bald hemmend, bald befördernd wirken. Im Allgemeinen wirken die Ammoniaksalze am stärksten befördernd, das Chlorkalium am stärksten hemmend. Die grösste Wirkung ergab sich bei der Inversion von Zucker durch Hefeferment: schwefelsaures Ammoniak steigerte in einer Concentration von 8,33 p. c. die Wirkung von 100 auf 306. Da die Wirkung der Salze verschieden ist bei verschiedenen Vorgängen, so geht daraus hervor, dass die Fermente selbst dadurch beeinflusst werden. — Eine Wiederholung der Versuche an Muskeln mit 4-proc. Salzlösungen ergab jetzt, dass einige Salze die Säuerung verzögern, andere dagegen befördern. Hemmend wirkten Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl und KCl, befördernd KNO_3 und K_2SO_4. — Versuche mit Alkaloiden bei denselben Fermentationsprocessen zeigen, dass auch hier nicht nur Hemmungen sondern auch Beförderung des Processes vorkommt, besonders wirksam waren Curare, Morphium und Veratrin in Lösungen von 1 p. M. Das invertirende Ferment der Hefe wurde am stärksten von den Alkaloiden beeinflusst. Die Eigenschaft der Fermente, in ganz bestimmter Weise auf zugesetzte fremdartige Substanzen zu reagiren, bietet ein Mittel die verschiedenen zuckerbildenden Fermente von einander zu unterscheiden. (Pflüg. Arch. **9**. 188; Med. C.-Bl. **14**. 72.)

8. Technische Chemie.

Gruner, Ueber *Ausnützung der Wärme bei Hüttenprocessen.* (Oest. Ztschr. **24**. 79.)

F. Filsinger, *Darstellung von kohlensaurem Lithion aus Lepidolith im Grossen.* V giebt eine historische Zusammenstellung und Kritik der bisher empfohlenen Methoden zu Darstellung des kohlensauren Lithions und kommt zu dem Resultate, dass dieselben au verschiedenen Gründen für die Ausführung im Grossen nicht geeignet sind. Er empfiehl folgendes Verfahren: Der auf dem Kellergang gemahlene und fein gesiebte Lepidolith wurde in einem Bassin von Mauerwerk, welches an einer warmen Stelle oben auf den Flammenofen angebracht war, mit concentrirter Schwefelsäure, welche schon anderweitig benutzt war und daher geringe Mengen Salpetersäure enthielt, zum dünnen Brei angerührt und unter gelegentlichem Durcharbeiten mit starken Thonstäben so lange digerirt, bis in Folge der eintretenden Reaction die Masse in Klumpen verwandelt war und in diesem Zustande leicht in den Flammenofen gebracht werden konnte. Bei gelindem Feuer wurden diese Stücke bis zur Verjagung der Fluorwasserstoffsäure u. des unbedeutenden Schwefelsäureüberschusses calcinirt, darauf allmälig stärker erhitzt und, meistentheils noch warm, in einem System mit Blei ausgefütterter Gefässe durch Wasser völlig erschöpft. Der Auslaugerückstand erwies sich als ziemlich reine Kieselsäure, welche für andere Zwecke gut zu verwenden war und nur höchstens 3 p. c. unzersetzten Lepidolith enthielt. Da früher angestellte Versuche ergeben hatten, dass das schwefelsaure Lithion nicht im Stande ist, im Alaun die Stelle des schwefelsauren Kalis zu vertreten, wie schon Rammelsberg (1849. 106) erwähnt, so fügte man nach Ausführung einer Kali- und Thonerdebestimmung der Lauge so viel schwefelsaures Kali zu, dass es mit dem schon darin enthaltenen und der $Al_2O_3.3SO_3$ Alaun bilden musste, dampfte in grossen kupfernen Kesseln, deren Boden, um das Alaunmehl nicht festbrennen zu lassen, durch ein kleines Gewölbe geschützt war, bei scharfem Sieden ein und soggte das Alaunmehl, in dem Maasse als es niederfiel, aus. Dasselbe wurde, völlig erkaltet, in einer Schleudermaschine mit kupferner Trommel möglichst scharf centrifugirt, mit kaltem Wasser in der Maschine gedeckt und gab durch einfaches Umkrystallisiren einen vollen chemisch reinen, sehr gut abzusetzenden Kalialaun, dessen Mutterlauge nennenswerthe Lithionmengen nicht mehr enthielt. Unter lebhaftem Kochen schlug man nun aus der lithionhaltigen Flüssigkeit mittels einer reinen, homogenen Kalkmilch die noch in Auflösung befindliche, auf das Gewicht der Gesammtlauge bezogen nur 1,5 p. c. betragende Thonerde nieder in Form eines dichten, durch Decantation leicht auszuwaschenden Breies, vereinigte darauf alle Laugen, fällte mit einer Chlorbariumlösung möglichst genau aus und verwandelte so die schwefelsauren Salze in Chlorverbindungen. Auch der gewaschene, schneeweisse u. gut deckende schwefelsaure Baryt liess sich passend verwerthen. Die zur Trockne eingedampfte, aus Chlorlithium, Chlorkalium, Chlornatrium Chlorcalcium und (zuweilen auch) aus Chlorbarium bestehende Salzmasse zog man in einer thönernen, im Glycerinbade stehenden und mit Kühler versehenen Blase durch absoluten Alkohol aus, brachte Chlorlithium und Chlorcalcium in Lösung, gewann aus einer daneben stehenden ähnlichen Blase fast sämmtlichen Alkohol wieder und befreite den aufgelösten Rückstand durch oxalsaures Ammon vom Kalk und durch wenig Schwefelammonium von einem etwaigen Metallgehalt. Das nun völlig reine Chlorlithium wurde schliesslich im grossen silbernen Kessel concentrirt u. gab häufig aus der syrupdicken, weit über 100 Pfd. betragenden Lösung prachtvolle, farnkrautartige Krystallblätter. Durch Fällung mit Ammon und kohlensaurem Ammon erhielt man einen schneeweissen, sehr lockeren Niederschlag, der sich durch 60proc. Weingeist leicht völlig chlorfrei machen liess. Das auf grossen Auswaschkästen gesammelte Salz wurde auf Hürden getrocknet, gesiebt und verpackt. Diese Methode hat Vf. als Dirigent der Schering'schen Fabrik in Berlin ausgearbeitet und daselbst eingeführt. (Arch. Pharm. [3] **8**. 198.)

Fr. Geppelsröder, Notiz über einige *Wirkungen des Ozons und des Gefrierens beim Färben.* (Pol. J. **219**. 540.)

S. Jenny, *Türkischrothfärberei.* Schluss. (Muster.-Ztg. **25**. 34.)

C. Fürstenau, Ueber *Ultramarinfabrication.* (Pol. J. **219**. 269.)

H. Vohl, Vorläufige Notiz: „*Eierconserven*" betreffend. Schon seit einigen Jahren kommen Eierconserven im Handel vor, welche einen Zusatz von Chlornatrium oder Rohrzucker enthalten und sowohl zu culinarischen wie auch zu technischen Zwecken Verwendung finden. Durch den Zusatz fremder Stoffe, welcher zwischen 12 und 36 p. c. variirt, ist der Consument niemals sicher bezüglich des eigentlichen Werthes dieser Fabrikate, wenn nicht besondere Werthbestimmungen vorher vorgenommen werden. Es mag dieses die Ursache sein, warum die meisten Fabriken, welche mit Zusätzen arbeiten, nicht prosperiren. In jüngster Zeit kommen Eierconserven aus der Fabrik von B. v. Effner in Passau im Handel vor, welche keinen fremden Zusatz haben und nur durch einfaches Eindampfen im Vacuum und nachheriges Pulverisiren dargestellt sind. Die Fabrik liefert drei verschiedene Fabrikate: Conserve des ganzen Eies, des Eidotters und des Eiweisses. Vf. hat diese Eierconserven mit folgenden Resultaten untersucht.

100 Gewichtsthle. enthielten:

	ganzen Eies	Conserve des Eidotters	Eiweisses
Wasser bei 100° C. flüchtig	6,2900	4,7500	7,0000
Asche (Salze)	3,6338	3,6100	5,1545
Organische, verbrennliche Substanz und Verlust	90,0770	92,6400	87,8455
	100,0000	100,0000	100,0000

Ferner enthielten 100 Gwthle., bei 100° C. getrocknet:

	ganzen Eies	Conserve des Eidotters
In Alkohol lösliche Bestandtheile	44,0744	50,1422
In Canadol (Petroleumäther) lösliche Bestandtheile	6,7400	7,1175
Albumin und Vitellin	45,3156	— 40,0008
	96,1300	97,1605
Asche und Verlust	3,8700	2,8395
	100,0000	100,000.

(Ber. Chem. Ges. 9. 22.)

Ueber den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze,

von

JOSEPH BOEHM.

(Schluss.)

Mit den oben angeführten Resultaten sind wir der so wichtigen Frage über die physiologische Function des Kalkes, welcher in der Asche keiner höheren Pflanze fehlt, um einen bedeutenden Schritt näher gerückt; wir wissen nun, dass derselbe unentbehrlich ist, um die bereits vorhandenen assimilirten Nährstoffe in Formbestandtheile des Pflanzenleibes umzuwandeln. Um aus der Stärke, dem Zucker etc. die Zellwand aufzubauen, ist der Kalk ebenso nothwendig wie für die Metamorphose des Knorpels im Knochen: der Kalk bildet das Skelet der Zellwand. Die Primordialblätter der in destillirtem Wasser gezogenen Bohnenpflanzen enthalten selbst zur Zeit der beginnenden Erschlaffung und Verschrumpfung ihrer Stielenden kaum weniger Aschenbestandtheile (10,02 p. c.) als die der gleich alten Schwesterpflanzen, welche in gewöhnlicher Ackererde gewachsen sind (10,29 p. c).

Dass der Kalk bei allen sogen. Kalkpflanzen, welche sich insgesammt durch üppige Blattbildung auszeichnen, dieselbe hochwichtige Rolle spielt, scheint zweifellos. Ob aber bei anderen Pflanzen das Calcium nicht wenigstens theilweise durch das eine oder andere chemische Element ersetzt werden kann, müssen fernere Versuche lehren.

Wenn, wie SACHS gezeigt hat, die Kieselsäure auch für die Gramineen bedeutungslos ist, so ist dies doch kaum bei den Schachtelhalmen und sicher nicht bei den Diatomaceen der Fall. Nur mühevolle Untersuchungen, die in der nächsten Zeit wohl noch ohne Aussicht auf lohnende Erfolge sein dürften, können hierüber Aufschluss geben.

Durch den Nachweiss, dass das Calcium bei der Bildung der Zellwände unserer Versuchspflanze in nicht minder hervorragender Weise als der Zucker betheiligt ist, ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass dasselbe auch bei der Bildung des Amylums participire. Folgender, mehrmals wiederholter Versuch dürfte hierüber Aufschluss geben.

Vf. hat (im September 1874) Primordialblätter von Keimpflanzen der Feuerbohne, welche auf Porcellanschalen im Halbdunkel gezogen wurden, nach den ersten Anzeichen des Absterbens ihrer Stielenden, also wohl nach völligem Verbrauche des disponiblen Kalkes, unter einer Glocke in feuchter, 1 p. c. Kohlensäure haltiger Luft entweder dem vollen Tages- oder dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit waren die Zellen mit Stärke erfüllt.* Der Kalk scheint demnach bei der Stärkebildung weder direct noch indirect betheiligt zu sein.

Eine geradezu höchst überraschende Eigenthümlichkeit zeigt sich rücksichtlich der Stärkevertheilung in den bei Kalkmangel gezogenen Bohnenpflanzen**.

Bei den in Nährstofflösung oder in Töpfen im Dunkel oder im Halbdunkel gezogenen Pflanzen füllen sich anfänglich die Mark- und Rindenzellen mit Stärke, so dass die jungen Stengel sich in Jodlösung ganz schwarz färben. Während der fortschreitenden Streckung verschwindet die Stärke zuerst aus dem mittleren Theile des ersten Internodiums, und, nachdem das zweite Internodium nahezu ausgewachsen ist, findet man im grössten Theile des ersten Stengelgliedes in der Regel nur in der die Gefässbündel einschliessenden Zellschichte Stärke, während besonders die oberen Mark- und Rindenzellen des zweiten Internodiums nach der angegebenen Behandlung mit Jod dunkelschwarz werden.

Gerade die entgegengesetzte Stärkevertheilung findet Statt bei den in destillirtem Wasser gezogenen Pflanzen Dies wird um so auffälliger, je später dieselben bei noch prallen Cotylen absterben, ist aber auch bei nur einige Centimtr. lang gewordenen Stengeln in der Regel sehr deutlich. Während der untere Stengeltheil in Folge der Ueberfüllung der Zellen mit Stärke sich meist in Jod ganz schwarz färbt, findet sich am entgegengesetzten Stammende Amylum nur in dem sogen. Stärkeringe und fehlt auch hier oft in dem noch frischen Theile unterhalb der abgestorbenen Enden. Selbst bei jenen in destillirtem Wasser in Glasgefässen gezogenen Pflanzen, deren Stengel eine Länge von 50 Cmtr. erreichten, findet man bei der mikroskopischen Untersuchung in einzelnen Markzellen des ersten Stengelgliedes und zwar besonders in jenen, welche den Blattspuren gegenüber liegen, noch fast auf jedem Querschnitte Amylum. Dies kommt bei auf kalkhaltiger Unterlage gezogenen Pflanzen niemals vor.

Es unterbleibt also bei jenen Pflanzen, bei welchen wegen Kalkmangel kein weiterer Zellenbau stattfinden kann, merkwürdig genug, auch die weitere Zuleitung des organischen Baustoffes aus den Reservebehältern zu den naturgemässen Verbrauchsstätten. In welchem nothwendigen Zusammenhange dieser Transport mit dem Kalke steht, ist völlig räthselhaft.

Von 30 Bohnenkeimlingen, welche in destillirtem Wasser im Dunkeln bis zu einer Länge von 3 bis 8 Cmtr. gezogen und dann mit kohlensaurem Kalk gespeist wurden, vertrockneten bei 9 Exemplaren nach 1 bis 5 Tagen die Stengelenden unter der Endknospe, während sich die Schwesterpflanzen bis zur Aufzehrung aller Reservenahrung normal weiter entwickelten. Nach Behandlung mit Kalilauge, Essigsäure und Jod färbten sich die unteren Stengeltheile der abgestorbenen Pflanzen schwarz, während die Stengelspitzen und Primordialblätter farblos blieben.

Diese soeben beschriebene Stockung des Stärketransportes erinnert lebhaft an

---

*Falls keine Stärke gebildet worden wäre, hätte man natürlich nicht folgern dürfen, dass der Kalk bei der Stärkebildung irgendwie participire. Ueber seine weiteren diesbezüglichen Versuche wird Vf. nächstens berichten.

**Bei derartigen Untersuchungen erweist sich die vom Vf. schon vor 18 Jahren angegebene Methode des Stärkenachweises (Beiträge zur näheren Kenntniss des Chlorophylls. Wien. Sitzungsber. 22. 1857) besonders vortheilhaft. Die, wenn nöthig, in Weingeist entfärbten, während 1—2 Tagen in Kalilauge digerirten Pflanzen werden mit Wasser und Essigsäure ausgelaugt und dann in Jodtinctur gebracht. Grössere Stärkemengen indiciren sich dem freien Auge alsbald durch eine dunkle, ja schwarze Färbung des Pflanzentheiles.

ähnliche Beobachtungen, welche Nobbe im Jahre 1865 (Ueber die physiologische Function des Chlors in der Pflanze. Landw. Vers.-Stat. 7. 371) und in der Abhandl. „Ueber die organische Leistung des Kalium in der Pflanze" 1871 mitgetheilt hat. Früher fand Nobbe, dass die bezüglich des Chlor darbenden Pflanzen (Buchweizen) in den stärkeführenden Zellgeweben ausserordentliche u. weit grössere Menge dieses Kohlehydrates enthalten als gesunde Individuen. „Es deuten", sagt Nobbe, „alle Erscheinungen darauf hin, dass das Chlor an der Hinbeförderung dieses Reservestoffes zu den Früchten Antheil habe." l. c. 380. Eine ganz ähnliche Stärkeanschoppung beobachtete N. bei seinen Studien über die organische Leistung des Kaliums. N. kam hierbei zu folgenden Schlüssen:

1. „In kalifreier, sonst vollständiger Nährstofflösung vegetirt die Pflanze wie in reinem Wasser. Sie vermag nicht zu assimiliren und zeigt keine Gewichtszunahme, weil ohne Mitwirkung des Kaliums in den Chlorophyllkörnern keine Stärke gebildet wird."
2. „Das Chlorkalium ist die wirksamste Verbindungsform, unter welcher das Kali der Buchweizenpflanze geboten werden kann. Salpetersaures Kali kommt dem Chlorkalium am nächsten. Wird Kali nur als schwefelsaures oder phosphorsaures Salz geboten, so entsteht früher oder später eine sehr ausgesprochene Krankheit, welche, von einer passiven Anhäufung des Stärkemehles ausgehend, darauf beruht, dass die in den Chlorophyllkörnern gebildete Stärke nicht abgeleitet und für die Vegetation verwerthet werden kann."

Nach Nobbe „ist die Analogie in den Erscheinungen der vorstehenden und der früheren Versuche nicht zu verkennen. Es wurde schon damals (l. c. 378) auf das Bestimmteste betont, dass, wenn von Wirkungen des Chlors geredet werde, dadurch nicht präjudicirt werden solle, ob das Element als solches, oder an andere Körper gebunden, genannte Wirkungen ausübe, und der Beweis geliefert, dass das Chlorkalium als solches in den Zellsaft eintritt. In Ermangelung des Chlorkaliums treten jene Krankheitserscheinungen ein, welche die Fruchtbildung hindern und den vorzeitigen Tod der Pflanzen herbeiführen."

Die Resultate dieser Untersuchung fasst Vf. in 10 Sätze zusammen, welche wir schon früher (1875. 342) mitgetheilt haben. (Wien. Sitzungsber. 71; vom Vf. mitgetheilt.)

Ueber die secundären Monamine, welche durch Einwirkung von flüssigem Toluidin auf Anilinchlorhydrat entstehen,

von

Ch. Girard und Ed. Willm.

In der Absicht, flüssiges Phenyltoluidin (Phenylparakresylamin) darzustellen, liessen die Vff. salzsaures Anilin auf flüssiges Toluidin einwirken und erhielten folgende Reaction:

$$C_6H_5.H_2NHCl + C_7H_7NH_2 = NH_3 + (C_6H_5)(C_7H_7)NH$$

Die Einwirkung geht in einem Autoklaven bei 280° gut von Statten und ist nach 10 Stunden vollendet. Allein das Reactionsproduct ist keineswegs homogen. Denn es verhält sich wie ein Gemenge von freiem Anilin und Toluidin mit den entsprechenden Chlorhydraten, gleich als ob sich die Salzsäure des Anilinsalzes zwischen beiden Basen getheilt hätte. Es folgt hieraus, dass das Product zugleich das gesuchte Phenylkresylamin, Diphenylamin und Dikresylamin enthält. Hierzu kommt noch der andere störende Umstand, dass die Gegenwart von festem Toluidin oder Paratoluidin im flüssigen Orthotoluidin kaum zu vermeiden ist. Dieses nimmt Theil

an der Reaction und giebt zur Entstehung isomerer secundärer Amine Veranlassung, in welchen der Stickstoff einerseits mit der Phenylgruppe, andererseits mit der Kresylgruppe in der Parastellung oder mit zwei Kresylgruppen (in der Para- und Ortho- oder beide in der Parastellung) verbunden ist. Man hat daher ein Gemenge, welches folgende Basen enthält:

Diphenylamin	Phenylparakresylamin	Diparakresylamin
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NH$	$\left.\begin{matrix}pC_6H_4.CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}NH$	$\left.\begin{matrix}pC_6H_4.CH_3\\pC_6H_4.CH_3\end{matrix}\right\}NH$
Diorthokresylamin	**Phenylorthokresylamin**	**Orthoparakresylamin**
$\left.\begin{matrix}oC_6H_4.CH_3\\oC_6H_4.CH_3\end{matrix}\right\}NH$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\oC_6H_4.CH_3\end{matrix}\right\}NH$	$\left.\begin{matrix}oC_6H_4.CH_3\\pC_6H_4.CH_3\end{matrix}\right\}NH$

Das flüssige Toluidin, welches die Vff. anwandten, enthielt 7—8 p. c. festes oder Paratoluidin. Das Rohproduct der Reaction wurde mit conc. Chlorwasserstoffsäure gewaschen, um den Ueberschuss des Anilins und des Toluidins zu entfernen, darauf mit warmem Wasser verdünnt, um die secundären Amine abzuscheiden, welche sich zu einer schwärzlichen, nach dem Erkalten theerartig erscheinenden Flüssigkeit vereinigen. Nachdem letztere mehrmals mit warmem Wasser und darauf mit alkalischem Wasser gewaschen worden, wurde sie im Vacuum destillirt. Diese Destillation bietet grosse Schwierigkeiten, denn das Product schäumt stark, selbst nachdem alles Wasser ausgetrieben ist. Es wurden auf diese Weise drei Fractionen gewonnen: die erste stellte eine honigartige Flüssigkeit dar, die bei 185° (bei 25 Mmtr.) siedet; die zweite, leichter flüssige, siedete bei 240—242° (bei 150 Mmtr.); die dritte endlich ging bei 260° (bei 170 Mmtr.) über; sie war halbflüssig und mit körnigen Krystallen angefüllt. Endlich geht noch über 300° eine kleine Menge eines weichen harzigen Körpers über, welcher nicht näher untersucht wurde. Zuerst wurde die dritte Fraction untersucht. Sie wurde mit der Filterpumpe abgesaugt, um den krystallinischen Theil abzuscheiden. Der flüssige Theil, in einer kalten Winternacht sich selbst überlassen, gab eine neue Quantität Krystalle ab, welche auf gleiche Weise abgeschieden und mit den ersten vereinigt wurden. Als durch abermalige Einwirkung von Kälte noch eine dritte Krystallisation sich abgeschieden hatte, wurde die ganze Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Alkohol vermischt; dieser löste den flüssigen Theil u. liess den grössten Theil der Krystalle ungelöst zurück. Dieselben waren mit den vorher erwähnten identisch. Sie sind löslich in siedendem Alkohol, aber sehr wenig in kaltem, welcher Umstand ihre Reinigung sehr erleichtert. Durch die Analyse und ihre physikalischen Eigenschaften erwiesen sie sich als *Phenylparakresylamin*. Diese Base krystallisirt in kleinen harten glänzenden Nadeln, schmilzt bei 87—88° und destillirt bei 307—308° (nicht corr.) bei gewöhnlichem Drucke. Mit einem Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt giebt sie eine schön blaue Färbung. Die alkoholische Mutterlauge der bei 87—88° schmelzenden Base schied andere Krystalle ab, die ein von den vorigen verschiedenes Aussehen hatten und bei 82° schmolzen. Sie stellen das feste Dikresylamin dar, welches durch Einwirkung von Salpetersäure keine Blaufärbung giebt und bei 323° siedet (nicht corr.). Die von diesen Krystallen abgeschiedene Flüssigkeit wurde vom Alkohol befreit und mit den anderen flüssigen Antheilen vermischt. — Die *zweite Fraction* gab, ebenso behandelt, nur wenig Krystalle, welche sich mit den vorigen identisch erwiesen. — Die *erste Fraction* endlich, welche man mit den flüssigen Antheilen der beiden letzten vereinigte, liess sich durch Fractioniren in zwei Theile trennen, von denen der eine leichter flüssig, der andere honigartig erschien. Man löste sie in Benzol und leitete trocknes Chlorwasserstoffgas hinein, aber nur so viel, dass keine vollkommene Sättigung erfolgte. Das hierdurch abgeschiedene Chlorhydrat sammelte man auf einem Filter, wusch mit Benzol und darauf mit Wasser, schied dann die Base ab, destillirte und reinigte sie durch Kry-

stallisation aus Benzol. Sie erwies sich als Diphenylamin, schmelzend bei 55° und siedend bei 294°. Die auf diese Weise von dem grössten Theile des Diphenylamins getrennte Benzollösung wurde durch Destillation von dem Benzol befreit; der fast flüssige Rückstand nahm in der Kälte eine honigartige Consistenz an. Um die darin enthaltenen Krystalle abzuscheiden, wurde er mit einer kleinen Quantität Alkohol versetzt und auf einem mit Filter versehenen Trichter mit einer Kältemischung umgeben. Die Krystalle, welche auf dem Filter blieben, schmolzen bei 48° und nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol bei 41°, siedeten bei 297—299° u. ähnelten dem Diphenylamin, waren jedoch weisser und glänzender. Dieser Körper, welcher mit Salpetersäure eine lebhaft violetblaue Färbung giebt, stellt ohne Zweifel das flüssige Phenyltoluidin oder *Phenylorthokresylamin*, vielleicht auch das *Dikresylamin* (Para-Ortho) dar. Weitere Versuche müssen hierüber Klarheit verschaffen. Die alkoholischen Mutterlaugen der bei 41° schmelzenden Base wurden in einer Kältemischung zur Krystallisation gebracht und die Krystalle wie vorher abgeschieden. Man erhielt hierdurch eine neue Quantität der bei 41° schmelzenden Base. Die letzten alkoholischen Mutterlaugen endlich, durch Destillation vom Alkohol befreit, gaben eine flüssige unkrystallisirbare Base, das flüssige Dikresylamin (Ortho-Ortho). Dasselbe siedet bei 304—308°, erstarrt noch nicht in einer Kältemischung von flüssiger Kohlensäure und Aether, sondern wird dadurch nur dickflüssig.

Die oben beschriebenen Basen wurden in die entsprechenden Formamide umgewandelt, deren Beschreibung die Vff. später liefern werden.

Ferner haben die Vff., um den noch unbekannten Tetraphenylharnstoff zu erhalten, in der Kälte flüssiges Phosgen (53 Grm.) auf eine Benzollösung des Diphenylamins (360 Grm.) nach der Gleichung

$$COCl_2 + 4(C_6H_5)_2HN = CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + 2(C_6H_5)_2HN.HCl$$

einwirken lassen.

Während die Vff. mit diesen Untersuchungen beschäftigt waren, erschien die Mittheilung von W. Michler (S. 101) über denselben Gegenstand. Wie dieser Chemiker erhielten auch sie einen intermediären Körper, $CO\begin{cases}Cl\\N(C_6H_5)_2,\end{cases}$ der bei 85° schmolz und aus Alkohol in schönen farblosen Blättern krystallisirte. Um denselben zu isoliren, schieden sie aus der Benzollösung das Diphenylaminchlorhydrat durch Filtriren ab, befreiten die Flüssigkeit von dem Benzol durch Destillation aus dem Wasserbade und behandelten den Rückstand mit siedendem Alkohol, aus welchem beim Erkalten der chlorirte Körper sich in reichlicher Menge abschied. Nachdem hierauf der Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand im Wasserbade, darauf im Sandbade erhitzt; hierbei entwickelten sich Chlorwasserstoff, und das Product, erst mit kaltem, darauf mit siedendem Alkohol aufgenommen, gab an letzteren einen in kaltem Alkohol wenig löslichen Körper ab, welcher sich in dichten körnigen Krystallen abschied. Diese enthielten kein Chlor mehr und schmolzen bei 178—180°. Dieses Product ist unzweifelhaft der Tetraphenylharnstoff, der durch die Einwirkung des überschüssigen Diphenylamins auf das chlorirte Product entstanden ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 248.)

Kleine Mittheilungen.

Verunreinigung der Atmosphäre durch Fabriken und Gewerbe. Steinkohlenrauch. Nach einer Zusammenstellung von F. KNAPP enthalten die Steinkohlen im Mittel von 238 Analysen 1,7 p. c. Schwefel, von welchem wohl kaum mehr als 0,2 p. c. in der Asche zurückbleiben. Beim Verbrennen von 1000 ton. Steinkohle entweichen demnach 15 ton. Schwefel als Schwefeldioxyd in die atmosphärische Luft, welches jedoch bald zu Schwefelsäure oxydirt wird. Durch chemische Untersuchung der Atmosphäre ist nachgewiesen, dass 1000 Kbmtr. Londoner Luft 1,67 Grm Schwefelsäure enthält; in Manchester steigt der Gehalt von 1000 Kbmtr. Luft sogar auf 2,518 Grm. Schwefelsäure, und das Regenwasser enthält hier selbst 0,001 p. c. Säure. Ohne Frage kann Rauch im hohen Grade lästig werden; schädlich ist der Steinkohlenrauch nach den bisherigen Erfahrungen nur durch seinen Gehalt an Schwefeloxyd.

A. SMITH (Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung, H. 20. 497.) berichtet, dass säurehaltige Luft auf schwächliche Personen einen unzweifelhaft nachtheiligen Einfluss ausübt, und er glaubt, dass man auf die eigenthümliche, die Geistesthätigkeit herabstimmende Wirkung derselben bisher nicht genug Gewicht gelegt habe. Weit empfindlicher als die Menschen sind die Pflanzen gegen die im Steinkohlenrauch enthaltene schweflige Säure. So leiden in London die Bäume, obgleich namentlich im Westen der Stadt der Rauch nur verhältnissmässig sehr gering ist und der Gesundheitszustand der Bewohner sogar auffallend gut genannt werden muss, im Vergleich zu kleineren Städten u. Dörfern, wo 1000 Kbmtr. Luft oft nur 0,474 Grm. Schwefelsäure enthalten. In Manchester hört nach SMITH die Vegetation überhaupt auf.

STÖCKHARDT (F. FISCHER: Verwerthung der städtischen und Industrie-Abfallstoffe 126.) berichtet, dass Ziegeleien, mit Steinkohlen und auch mit Torf betrieben, für den Pflanzenwuchs schädlich sind. Die strichweisen Beschädigungen durch den, von zwei inmitten von Waldungen liegenden (mit Torf betriebenen) Ziegeleien, entwickelten Rauch waren so stark, dass der Fiscus, welchem die Waldungen gehörten, die Ziegeleien ankaufte u. eingehen liess. Auch Hess (GRUNERT und LEO's Forstliche Blätter, 1874. 31) bespricht die schädliche Einwirkung des Steinkohlenrauches auf Waldbäume. Nach seinen Beobachtungen ist die Ulme am wenigsten empfindlich gegen Rauch. Nach STÖCKHARDT sind Nadelhölzer im Allgemeinen weit empfindlicher als Laubhölzer, namentlich leiden am ersten Tanne und Fichte, dann Kiefer und Lärche. Von den Laubhölzern sind Weissdorn, Weissbuche, Birke u. Obstbäume am empfindlichsten; ihnen folgen Haselnuss, Rosskastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde und Ahorn; am widerstandsfähigsten erwiesen sich Pappel, Erle und Eberesche. In den durch Schwefligsäuregas corrodirten und getödteten Pflanzentheilen lässt sich keine schweflige Säure nachweisen, wohl aber eine grössere Menge von Schwefelsäure, als in den gleichen und gleichzeitig gesammelten Pflanzentheilen aus rauchfreien Gegenden.

SCHRÖDER (P. J. 1873. **207**. 87) fand, dass die Blattorgane die schweflige Säure aus einer Luft aufnehmen, welche auch nur 0,0002 Vol. derselben enthält. A. SMITH meint dagegen, dass der schädliche Einfluss durch die in den feuchten Niederschlägen enthaltene Säure ausgeübt werde; bei trockner Luft wären die Wirkungen der in der Luft enthaltenen Säure kaum bemerklich.

Um den Rauch für die Vegetation möglichst unschädlich zu machen, genügt nach STEINHART eine Entfernung von 70 bis 125 Mtr. für Feldziegelöfen oder Oefen älterer Construction, 35—50 Mtr. für geschlossene Oefen mit 18 Mtr. hohem Schornsteine. FIKENTSCHER theilt mit, dass nach den in der Nähe von Zwickau gemachten Erfahrungen eine Entfernung von 630 Mtr. selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen schützt. Am schädlichsten ist im Allgemeinen der Rauch der Coaksöfen, Dampfkesselfeuerungen (Pol. Journ. 1827. **25**. 158; 1845. **98**. 181) u. dgl., da dieser die meiste schweflige Säure enthält; die schädliche Wirkung eines Coaksofens liess sich 250 Mtr. weit nachweisen. Weniger bedenklich ist der Rauch aus Ziegeleien, da die Magnesia und der Kalk des Lehmes die schweflige Säure zum Theil zurückhalten; Schwefelkies haltiger Thon wird jedoch mehr Säure liefern (Pol. J. 1865. **178**. 296.) — Auch KERL bestätigt die schädliche Wirkung des Rauches aus Feldziegeleien.

Der Rauch aus Kalköfen soll namentlich den rothen Trauben schädlich sein (Pol. J. 1843. **90**. 415). Für gewöhnlich ist er weniger bedenklich, da hier fast aller Schwefel von dem Kalke gebunden wird. TARDIEU fordert für Kalköfen 150 Mtr. Entfernung von jeder Wohnung und einen Schornstein, welcher höher ist als die Dächer der Wohnhäuser, PAPPENHEIM nicht mehr Vorsicht als für jede andere Feuerstelle.

Hüttenrauch. Kupferhütten entwickeln nach VIVIAN (Pol. J. 1823. **12**. 257) namentlich schweflige Säure, Schwefelsäure, Arsen- und Fluorverbindungen, deren Beseitigung er ausführlich bespricht.

Bei der Darstellung von Blei, namentlich in Flammenöfen, verflüchtigen sich 10 p. c. und mehr Bleioxyd, welches selbst in 12,8 Cubikmtr. langen Flugstaubkammern nicht völlig niedergeschlagen wird; besser wird die Condensation nach BENNET (WAGNER's Jahresber. 1865. 207) unter Mitwirkung von zerstäubtem Wasser erreicht (vgl. Pol. J. 1875. **218**. 223.)

In der Nähe der Zinkhütten haben PELZNER und VOHL (Pol. J. 1863. **169**. 204) in Blättern und Baumrinden über 0,5 p. c. Bleioxyd und Zinkoxyd nachgewiesen.

Schwefeldioxyd, Arsen- und Zinkverbindungen können auch bei den heutigen Condensationsvorrichtungen in die Atmosphäre entweichen, Pflanzen und die damit gefütterten Thiere vergiften. Die Halsberger und Muldener Hütten bei Freiberg hatten nach einem Berichte von FREITAG (Pol. Journ. 1873. **208**. 235) im J. 1864 über 55,000 Mk., nach Einführung besserer Condensation im J. 1870 nur noch 4783 Mk. Entschädigung zu zahlen.

Nach einer Berechnung LEPLAY'S (WAGN. Jahresber. 1864. 155) wurden allein von den Hütten in Süd-Wales der Atmosphäre jährlich 92,000 ton. Schwefeldioxyd zugeführt. Die zerstörende Wirkung desselben ist so gross, dass die benachbarten Hügel von allem Pflanzenwuchse entblösst sind.

Schwefeldioxyd, meist schweflige Säure genannt, ist, wie erwähnt, im Steinkohlenrauche enthalten und entwickelt sich in grossen Mengen beim Rösten der Kiese und Blenden. Bei der Herstellung von 100 Kil. Ultramarin werden etwa 40 Kil. Schwefel als Schwefeldioxyd in die Atmosphäre geschickt; eine Fabrik, welche jährlich 200,000 Kil. Ultramarin liefert, lässt also 160,000 Kil. schweflige Säure unbenutzt entweichen.

Eine belgische Commission (Pol. J. 1857. **145**. 377) berichtet, dass aus zwei Schwefelsäurefabriken täglich 400 Cubikmtr. Schwefeldioxyd entwichen. Obgleich bei geregeltem Betriebe dieser Verlust nicht so gross ist, wird eine geringe Verunreinigung der Atmosphäre wohl nie völlig zu vermeiden sein.

Schwefeldioxyd wird ferner entwickelt bei der Herstellung des Glases, wenn Glaubersalz verwendet wird, in geringerer Menge beim Bleichen von Wolle und Stroh, beim Schwefeln der Weinfässer u. dgl. Diese in chemischen Fabriken und in Gewerben entwickelte schweflige Säure ist aber verhältnissmässig unbedeutend gegen die Massen, welche die Haus- und Fabrikschornsteine in die Atmosphäre schicken. Nach v. DECHEN wurden im J. 1872 im deutschen Reiche 674 Mill. Ctr. oder 33,700,000 ton. Steinkohlen gewonnen, welche beim Verbrennen also etwa 1 Mill. tons Schwefeldioxyd lieferten.

Während dieses Gas, wie bereits erwähnt, für die Pflanzen sehr schädlich ist, berichtet HIRT (Gasinhalationskrankheiten, S. 75), dass das Einathmen von Luft, welche 1, 2, 3, ja selbst 4 p. c. Schwefeldioxyd enthält, keinen merkbaren Nachtheil für die Gesundheit habe. Unter Umständen wird diese schweflige Säure durch Desinfection (Pol. J. 1873. **210**. 137) der Luft sogar einen günstigen Einfluss auf die öffentliche Gesundheitspflege haben.

Eine industrielle Verwerthung der schwefligen Säure des Steinkohlenrauches wird kaum möglich sein. Das Schwefeldioxyd, welches bei der Ultramarinfabrication entweicht, will GENTELE (Pol. Journ. 1856. **140**. 223) zur Darstellung von Schwefelsäure verwenden. Da dieses Gas aber sehr unregelmässig entwickelt wird und durch die Verbrennungsgase verdünnt ist, so hat es noch nicht gelingen wollen, die Schwierigkeiten, welche sich der Verwerthung desselben entgegen stellen, zu überwinden.

Besonders wichtig ist die Verwerthung der beim Rösten der schwefelhaltigen Erze entwickelten schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrication, um so mehr, als durch den Bleikammerprocess auch die grossen Massen Arsen condensirt werden (Pol. J. 1874. **213**. 25.)

REICH will die schweflige Säure des Hüttenrauches mittels Schwefelbarium verwerthen, GERLAND zur Phosphorbereitung, und in der Alaunfabrik bei Lüttich wird dieselbe zum Aufschliessen des Alaunschiefers verwendet (WAGN. Jahresber. 92; 1869. 223; 1866. 108).

R. WAGNER (Pol. J. 1875. **215**. 70) macht auf die Wichtigkeit der Condensation des Schwefeldioxydes bei der Fabrication des Glaubersalzglases aufmerksam.

Schwefelwasserstoff entwickelt sich namentlich bei der Verarbeitung der Sodarückstände; über die schädliche Wirkung dieses Gases liegen noch keine zuverlässigen Erfahrungen vor. Schwefelwasserstoff ist ferner ein Bestandtheil der Fäulnissgase durch deren Entwickelung Schlächtereien, Gerbereien, Leim- und Seifensiedereien die Nachbarschaft zuweilen arg belästigen. Fäulnissgase entwickeln sich aber auch aus Abortsgruben (Pol. J. 1875. **217**. 255), unreinen Strassengossen, aus dem hochgradig verunreinigten Boden der Städte in solchen Mengen, dass die aus gut geleiteten chemischen Fabriken in die Atmosphäre entweichenden Gase und Dämpfe dagegen kaum in Betracht kommen können.

Die Condensation der Salzsäure soll in einem späteren Referate besprochen werden. (Pol. J. 220; vom Vf. mitgetheilt.)

Verfälschung von Hopfen durch Absynthin, von ALMÉN Im 7. Bande der Verhandl. der Aerzte zu Upsala findet sich ein Aufsatz von R. HOFFSTEDT über fremde Bitterstoffe im Biere, worin der Vf. desselben, damals Amanuensis am medicinisch-chemischen Laboratorium zu Upsala, seine Untersuchungen über Porter und Ale mittheilt, von denen nur zwei Arten frei von fremden Bitterstoffen waren, während drei andere neben Lupulin fremde Zusätze, nämlich Absynthin, Quassin und vermuthlich Menyanthin enthielten.

Auf einen Protest der Bairischen Actien-Bierbrauerei zu Upsala, wonach das von derselben gelieferte Ale kein Absynthin enthalten könne, weil bei der Darstellung desselben nur Hopfen und keine anderen Bitterstoffe angewendet würden, wurde die Biersorte auf's Neue untersucht. Das Resultat war dasselbe. Auf Wunsch des technischen Directors der genannten Brauerei wurden nun verschiedene Arten Hopfen untersucht, welche aus Baiern eingekauft waren und namentlich derjenige Hopfen, welcher zu dem fraglichen Biere benutzt war.

Hoffstedt fand nun, obschon er vorher keine Kenntniss davon hatte, welche Hopfenart bei Darstellung des verfälschten Bieres gedient hatte, dass gerade diese Hopfensorte eine grössere Bitterkeit als die übrigen besass und einen fremden Bitterstoff von den Eigenschaften des Absynthins enthielt.

Nichts desto weniger hatte der Hopfen kein aussergewöhnliches Ansehen und eine mechanische Mischung mit Wermuthblättern hatte nicht Statt gefunden. Es konnte daher eine Verfälschung nur in der Weise Statt gefunden haben, dass ein zur Bereitung von Hopfenextract oder möglicher Weise Bier bereits benutzter, oder alter und verdorbener und daher nicht gut verkaufbarer Hopfen mit Tinctura Absynthii oder Wermuthspiritus versetzt, hierauf der Spiritus durch Destillation wieder gewonnen und der Hopfen durch Trocknen zu seinem gewöhnlichen Aussehen wieder gebracht wurde, während er einen stärkeren bitteren Geschmack erlangte. Die Mittheilung dieses Resultates an die Direction veranlasste dieselbe zu der Erklärung, dass dieselbe kein Hopfensurrogat einkaufe und dass auch der Braumeister, welcher volles Vertrauen verdiene, keinen derartigen Zusatz auf eigene Rechnung anschaffe, dass dagegen ihr deutscher Handelsagent beim Verkaufe ein gewisses Bestreben zeige, gerade die in Frage stehende Waare zu verkaufen, welche der Braumeister für gut aussehend und ausserdem für etwas stärker und deshalb werthvoller als die übrigen Hopfenarten erklärte. Hoffstedt hat seine Bieruntersuchungen auch später noch fortgesetzt, ist aber an der Veröffentlichung seiner Resultate durch einen frühzeitigen und unerwarteten Tod gehindert.

Neuerdings stellte die erwähnte Direction der Bairischen Actien-Brauerei an Almen das Ersuchen, vier verschiedene aus Baiern eingekaufte Hopfenarten zu untersuchen. In Anbetracht der wenig charakteristischen und deshalb auch unsicheren Reactionen verschiedener, der als Hopfensurrogate benutzten Substanzen und in Berücksichtigung der grossen Schwierigkeiten, bei der Entfernung der Bitterstoffe des Hopfens selbst (Harze und Lupulin) den Verlust der möglicher Weise vorhandenen fremden Bitterstoffe zu verhüten, wurden vergleichende Untersuchungen nicht blos mit den vier erwähnten Hopfensorten, sondern auch mit fünf anderen angestellt, unter denen sich einheimische und mehrjährige befanden. Unter letzteren war auch die oben erwähnte mit Absynthin verfälschte Hopfenart.

Die Untersuchung wurde auf die früher von H. beschriebene Weise angestellt, insoweit nicht die Verschiedenheit der Untersuchungsgegenstände (Bier und Hopfen) Modificationen bedingten. Zuerst wurde das Aussehen des Hopfens geprüft und dessen Freisein von fremden mechanischen Beimengungen constatirt. Hierauf wurde ein Infusodecoct von 10—20 Grm. Hopfen mit 200—400 Grm. destillirtem Wasser bereitet. Der filtrirte Aufguss von frischem und von mehrere Jahre auf dem Laboratorium aufbewahrten Hopfen zeigte differente Eigenschaften. Aus frischem Hopfen bereitet hatte der Aufguss hellere Farbe, einen mehr aromatischen und feineren Geschmack, besass eine schnell vorübergehende Bitterkeit und war bisweilen so reich an aufgelösten harzartigen Stoffen, dass er beim Abdampfen trüb wurde.

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Reinigung von Blei, von G. Luce. (Engl. Pat. vom 11. Mai 1874.) Durch das geschmolzene Blei wird comprimirte Luft geleitet, wobei der Sauerstoff die Beimengungen oxydirt, die sich auf der Oberfläche ansammeln; das so gereinigte Metall wird dann in üblicher Weise entsilbert. (Ber. Chem. Ges. 9. 201.)

Bereitung der Aetzalkalien aus ihren Carbonaten, von Ch. Jurgi. (Engl. Patent durch J. H. Johnson, vom 11. Mai 1874.) Man setzt die Carbonate in geeigneten Gefässen der Einwirkung von überhitztem Wasserdampfe aus, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird und das Aetzkali zurückbleibt. (Ber. Chem. Ges. 9. 201.)

Stempeltinte, nach E. Cné. (Engl. Pat. durch A. M. Clark vom 8. Juni 1874.) 2,9 Thle. Farbstoff werden mit 44 Thln. 50grad. Weingeist und 33 Thln. Glycerin gemischt. (Ber. Chem. Ges. 9. 204.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 18. **Chemisches** 3. Mai 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Eiweisskörper, von P. Schützenberger. (Forts. u. Schluss von C.-Bl. 1875. 696.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

E. J. Mills, Ueber die *Grundprincipien der Chemie*. (Philos. Mag. [5] **1**. 1.)

W. Ostwald, Ueber die *chemische Massenwirkung des Wassers*. Vf. hat dieselbe durch Fällung einer conc. Lösung von Wismuthchlorid in Salzsäure unter Zusatz immer steigender Wassermengen studirt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 264.)

Pfaundler, Ueber die *ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalles* und den Zusammenhang dieser Erscheinung mit alllgemeinen naturwissenschaftlichen Principien. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. W. **72**. 61)

E. v. Meyer, Ueber die bei der *langsamen Oxydation des Wasserstoffes und Kohlenoxydes* mittels Platins sich äussernden *Affinitätswirkungen*. Schon Dobereiner hat beobachtet, dass die Zündkraft des bei seiner Zündmaschine angewendeten Platinschwammes erheblich geschwächt wird, ja ganz aufgehoben werden kann, wenn dem ausströmenden Wasserstoffe Arsen- oder Schwefelwasserstoff beigemengt sind; ebenso büsst der Platinschwamm seine Wirksamkeit durch Berührung mit ammoniakhaltiger Luft ein. Weitere Beobachtungen von Turner (Berzelius, Jahresber. **5**. 166) und Henry (ebend. **6**. 147) ergaben den die Wirkung des Platins auf Knallgas hemmenden oder vernichtenden Einfluss anderer Gase, so von Kohlenoxyd, Grubengas, Aethylen, schwefliger Säure und Cyan. Beide Forscher beantworteten nur unvollständig die Frage, ob überhaupt und in welcher Weise jene Gase, welche die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff verzögern, an der Reaction theilnehmen, ob und in welchem Maasse dieselben mit dem Wasserstoffe gleichzeitig oxydirt werden. Henry bemerkt, dass Kohlenoxyd, welches die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff stark verzögert, selbst „etwas oxydirt" werde, dass Aethylen sich ähnlich verhalte. Aus Versuchen über die durch Platin bei höheren Temperaturen bewirkte Oxydation jener hemmenden Gase glaubt Henry den theoretischen Satz ableiten zu können, dass diejenigen Gase am stärksten die Wirkung des Platins beeinträchtigen, welche selbst am leichtesten, d. h. bei den niedrigsten Temperaturen durch Platin oxydirt werden. Dieser Satz trifft nun nicht bei allen Gasen zu, in ihm ist jedoch der einzige Versuch einer Erklärung der hemmenden Wirkung jener Gase enthalten. Allerdings — und dies scheint für diese Hypothese zu sprechen — verzögern indifferente, nicht oxydirbare Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, nur unbedeutend die Wirkung des Platins auf Knallgas.

Die genauere Untersuchung dieser interessanten Wirkungsweise von Gasen schien in mancher Hinsicht wünschenswerth. Einmal lassen sich möglicher Weise aus der Art der Wirkung Schlüsse auf das Wesen der sogen. Contactwirkung des Platins selbst ableiten; sodann aber wird dadurch die Entscheidung vieler Fragen in Aussicht gestellt, welche in das eigentliche Gebiet der Affinitätswirkungen hineinreichen. Vf. hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die Wirkung des Kohlenoxydes auf die Oxydation des Wasserstoffes mittels Platins zum Gegenstande haben.

Indem wir auf die Einzelheiten dieser Versuche verweisen, seien hier die Schlussfolgerungen, welche Vf. aus denselben herleitet, zusammengestellt:

Die Versuche haben gezeigt, dass die Gegenwart von Kohlenoxyd in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff die Wirksamkeit des Platins nicht aufhebt, sondern nur abschwächt. Je stärker der Gehalt an Kohlenoxyd ist, desto langsamer gelangt der vorhandene Sauerstoff zur Thätigkeit. Höchst beachtenswerth ist die Thatsache, dass der letztere zuerst vorwiegend das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt, während grössere Mengen Wasserstoff sich erst dann mit Sauerstoff vereinigen, wenn das Kohlenoxyd bis auf geringe Mengen verbrannt ist. Aber das Mengenverhältniss der beiden Gase, welche oxydirt werden, ändert sich nicht stetig, sondern sprungweise und zwar so, dass die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure, also auch die denselben entsprechenden Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd in einfachen molecularen Verhältnissen zu einander stehen.

Dass dies, zuerst von Bunsen für die sich in sehr kurzer Zeit vollziehende unvollkommene Verbrennung (Verpuffung) aufgestellte Gesetz sich auch bei der langsam durch Platin bewirkten Oxydation nach allen Versuchen gültig erweist, ist in hohem Grade merkwürdig. Es zeigt sich demnach, dass bei diesen sehr langsam verlaufenden Reactionen eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchlaufen wird, welche dadurch charakterisirt sind, dass in einem Zeitintervall Wasserstoff und Kohlenoxyd in einem für dies Intervall unveränderlichen molecularen Verhältnisse (z. B. 1:4) oxydirt werden, welches bei einer gewissen, nicht ermittelten Zusammensetzung des resultirenden Gasgemenges (H, CO, O und CO_2) sich plötzlich zu Gunsten des Wasserstoffes ändert (z. B. in das Verhältniss 1:3 umspringt). Die äussere Analogie zwischen der unvollkommenen unter Verpuffung erfolgten Verbrennung und der ebenfalls mit unzureichenden Mengen Sauerstoff langsam durch Platin bewirkten Oxydation von Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Gemischen wird also auch dadurch vervollständigt, dass ein die Oxydation der Gase nach einfachen molecularen Verhältnissen regelndes Gesetz beide Vorgänge beherrscht, wie sich aus allen Versuchen ohne Ausnahme ergiebt. Aber welche Verschiedenheiten zwischen diesen analogen Reactionen treten uns entgegen, wenn wir berücksichtigen, wie sich der vorhandene, dem Wasserstoffe, sowie dem Kohlenoxyde dargebotene Sauerstoff in beide theilt, wenn wir — mit anderen Worten — aus den Resultaten der jedesmaligen Oxydation die Grösse der Affinität des Sauerstoffes zum Wasserstoffe, sowie zum Kohlenoxyd abzuleiten (vgl. 1874. 817 fgde.) versuchen. An eine absolute Affinitätsbestimmung ist bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse natürlich nicht zu denken; wohl aber ist man berechtigt, die Affinität des Wasserstoffes zu Sauerstoff in Vergleich zu stellen mit der des Kohlenoxydes zu Sauerstoff, also von einer relativen Affinitätsgrösse zu reden und diese durch bestimmte Zahlenwerthe auszudrücken. Die Affinität des Wasserstoffes wäre in diesem Sinne gleich der des Kohlenoxydes, wenn beide Gase sich in demselben Verhältnisse mit Sauerstoff vereinigten, in welchem sie ursprünglich gemischt waren. Der Affinitätscoëfficient, welcher ja die relative Affinität gleicher Moleküle Wasserstoff und Kohlenoxyd zu Sauerstoff ausdrückt, wäre in diesem Falle = 1. Durch eine Reihe von Versuchen hatte der Vf. früher (a. a. O.) gezeigt, dass bei der unvollkommenen Verbrennung (Verpuffung) immer relativ mehr Wasserstoff verbrannt wird, als Kohlenoxyd, dass bei Anwendung geringer Mengen Sauerstoff der Affinitätscoëfficient (die Affinität des Kohlenoxydes = 1 gesetzt) zwischen 2,93 u. 3,43 schwankt, dass durchschnittlich die Affinität des Kohlenoxydes zu Sauerstoff von der des Wasserstoffes um das 3,14fache übertroffen wird. Dieser durchschnittliche Werth wird = 0,318, wenn man die Affinität des Wasserstoffes zu Sauerstoff als Einheit annimmt. Ganz anders verläuft der Oxydationsvorgang, wenn Platin die Vereinigung des Sauerstoffes mit Wasserstoff und Kohlenoxyd bewirkt. Wie Vf. gezeigt hat, kann die Affinität des Kohlenoxydes zu Sauerstoff unter Umständen die des Wasserstoffes um das 7,06- bis 7,75fache übertreffen. Vergleicht man dieses Ergebniss mit dem bei der Verpuffung ermittelten durchschnittlichen Affinitätscoëfficienten (0,318), so zeigt sich, dass die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd zu Sauerstoff bei der langsamen Oxydation mittels Platins 22,2 bis 24,3 Mal grösser ist, als die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd, wenn dasselbe unter Verpuffung oxydirt wird, und zwar einem Molekül Wasserstoff gegenüber, welches mit Kohlenoxyd gemengt ist. Vf. verweist auf einige seiner Versuche, welche mit den Verpuffungsversuchen vollständig verglichen werden können; wie bei diesen, so wurde bei jenen Versuchen der zur vollkommenen Oxydation ungenügende Sauerstoff vollständig verbraucht. Das sich ergebende merkwürdige Resultat, dass der durch Platin activ gewordene Sauerstoff zuerst vorwiegend zur Oxydation des Kohlenoxydes dient, wird ohne Zweifel den Schlüssel zur Erklärung der hemmenden Wirkung dieses Gases in sich bergen.

Die Versuche haben also erwiesen, dass die Affinitätsgrössen des Wasserstoffes und Kohlenoxydes dem Sauerstoffe gegenüber total veränderte sind je nach der Art, in der die Oxydation, ob unter Verpuffung oder langsam mit Hülfe des Platins, erfolgt. Die Versuchsbedingungen sind allerdings ausserordentlich verschieden; aber auch geringere Aenderungen derselben können von erheblichem Einflusse auf die Affinitätsgrösse des Wasserstoffes, resp. Kohlenoxydes sein: so Aenderungen in den Mengenverhältnissen der auf einander wirkenden Gase. Zwei Versuchsreihen haben ergeben, dass mit Vermehrung des

Sauerstoffes bei constantem Verhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenoxyd die Affinität des Kohlenoxydes zu Sauerstoff vermindert, demnach relativ mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd oxydirt wird. Dies Resultat zeigt sich prägnant in der Verringerung der Affinitätscoëfficienten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Mengungsverhältn. der Gase			
H	CO	O	Aff.-Coëf.
100	26,05	38,0	3,90
100	26,05	69,0	3,10
100	47,6	49,65	6,30
100	47,6	127,7	4,21

Die Menge des Kohlenoxyds im Verhältniss zu der des Wasserstoffs scheint (innerhalb gewisser Grenzen) von geringerem Einflusse auf die relativen Affinitäten der beiden Gase (zu Sauerstoff) zu sein, wie dies aus mehreren wohl vergleichbaren Versuchen folgt. Das Verhältniss H : O ist ziemlich constant, die Menge des Kohlenoxydes veränderlich, während die Affinitätscoëfficienten nur wenig differiren:

Mengungsverhältn. der Gase			
H	CO	O	Aff.-Coëf.
100	42,54	22,14	7,06
100	52,00	27,20	7,70
100	64,50	23,27	7,75

Dagegen können erhebliche Aenderungen in den relativen Affinitätsgrössen eintreten durch Ursachen rein mechanischer Art, so durch Zusatz indifferenter Gase zu dem Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff. Wie beim Verpuffen eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff mehr Wasserstoff-Moleküle, weniger Kohlenoxyd-Moleküle verbrennen, als wenn dasselbe Gemisch nach Zusatz von Stickstoff verpufft wird (s. a. O.), ebenso wird ein in der gleichen Richtung sich äussernder Einfluss des Stickstoffes auf das Verhältniss des oxydirten Wasserstoffes zu oxydirtem Kohlenoxyde beobachtet, wenn die Oxydation durch Platin bewirkt wird. Die Gegenwart des indifferenten Stickstoffes erhöht die Affinität des Kohlenoxydes zu Sauerstoff oder vermindert die des Wasserstoffes, sei es, dass die Oxydation beider Gase durch Entzündung momentan oder durch Platin langsam erfolge. Man ist wohl berechtigt, aus dem gleichen Erfolge eines chemisch absolut nicht, sondern nur mechanisch wirkenden Zusatzes auf die gleiche mechanische Ursache in beiden Fällen zurück zu schliessen.

Einer der Versuche hat gelehrt, dass ebenfalls verhältnissmässig mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff oxydirt wird, wenn die entstehende Kohlensäure in dem Maasse, wie sie sich bildet, aus dem Gasgemenge — durch Absorption mit Kalihydrat — entfernt wird. Die Vermuthung liegt nahe, dass auf diese Weise die Kohlensäure der reducirenden Wirkung des überschüssigen Wasserstoffes entzogen werde, und in Folge dessen das Verhältniss zu Gunsten des Kohlenoxydes geändert sei. Zwei zur Prüfung dieser Annahme angestellte Versuche haben dieselbe nicht bestätigt, indem selbst unter günstigen Umständen durch Vermittelung von Platin entweder keine oder nur geringe Mengen Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt werden.

Durch continuirliche Beseitigung der aus dem Kohlenoxyde entstehenden Kohlensäure wird also die Oxydation des ersteren begünstigt. Um so auffallender ist das Ergebniss einer anderen Versuchsreihe, nach welchem gerade ein Ueberschuss absichtlich zugesetzter Kohlensäure die Oxydation des Kohlenoxydes in Vergleich zu der des Wasserstoffes begünstigt:

Mischungsverhältn. der Gase			Besondere Bedingungen	Aff.-Coëf.
H	~~CO~~	~~O~~		
100	52,0	27,2	Ohne Zusatz	7,70
100	52,0	27,2	+ 160,6 Vol. ~~CO_2~~	11,54
100	52,0	27,2	~~CO_2~~ sofort durch Absorption	13,40

Zur Erklärung der Ergebnisse dieser und der vorher citirten Versuche, welche zeigen, dass durch mechanische Ursachen (namentlich Zusatz indifferenter Gase) eine Aenderung der Affinitäten in einer bestimmten Richtung erfolgt, werden solche Versuche am meisten beitragen, bei welchen in Folge geänderter Bedingungen eine im entgegengesetzten Sinne sich äussernde Wirkung ausgeübt wird. Folgende Versuche nämlich liefern den Beweis, dass relativ mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd an der Oxydation theilnimmt, wenn die Einwirkung des Platins bei erhöhter Temperatur erfolgt, dass also mit Zunahme der Temperatur die Affinität des Wasserstoffes zu Sauerstoff im Verhältnisse zu der des Kohlenoxydes er-

höht wird*, auch in diesem Falle sprungweise; denn das Gesetz der Oxydation nach molecularen Verhältnissen (der Verbrennungsproducte) erweist sich auch für höhere Temperaturen gültig. Die folgende Zusammenstellung der genannten Versuche lässt das Resultat scharf hervortreten.

Angew. Gemisch			Temper. der Einwirkung	Aff.-Coëf.
H	CO	O		
100	43,65	48,40	12°	7,65
100	43,65	48,40	80—90°	3,88
100	64,50	23,27	4—5°	7,75
100	64,50	23,27	10°	3,10
100	70,60	29,65	7°	9,90
100	70,60	29,65	90°	7,80

Noch ist die sonderbare Thatsache hervorzuheben, dass die Platinkugel, nachdem sie die Oxydation eines Theiles des Kohlenoxydes und Wasserstoffes bei erhöhter Temperatur bewirkt hat, nach dem Erkalten in einigen Fällen nicht im Stande war, den gesammten Sauerstoff zur Oxydation fähig zu machen. Bei diesen Versuchen blieb etwa $^1/_3$ des angewandten Sauerstoffes intact. Man sollte gerade erwarten, dass die bei erhöhter Temperatur schneller und energischer verlaufende Oxydation auch leichter bis zu Ende gehen müsste. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 121.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer und **M. Lecco**, Ueber die *Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks*. (Ann. Chem. **180**. 173; C.-Bl. 1875. 212.)

O. Wallach u. **P. West**, Zur Kenntniss des *Aethyl- und Methyl-Oxamäthans*. Aethyloxaminsäureäther giebt mit Ammoniak Aethyloxamid; ferner mit Anilin *Aethylphenyloxamid*; mit Methylamin *Methyläthyloxamid*, welches mit Phosphorpentachlorid das salzs. Salz des *Chloroxalmethäthylins*, $C_6H_7ClN_2$, liefert. — Methyloxaminsäureäther, erhalten durch Einleiten von gasförmigem Methylamin in Oxalsäureäther giebt folgende Derivate: Methyloxamid, Phenylmethyloxamid, Methyläthyloxamid, Dimethyloxamid und Monomethyloxaminsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 262.)

E. Erlenmeyer, Ueber die wahrscheinliche *Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen*. Bei der Oxydation von Salicylsäure und von Metaoxybenzoësäure mit Chromsäuregemisch hat Vf. die Bildung von Essigsäure beobachtet. Er kann sich dies vor der Hand nicht anders erklären, als indem er annimmt, dass ein Theil der Gruppen $\begin{matrix}-CH\\|\\-CH\end{matrix}$ in dem Benzolkern durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen: $\begin{matrix}-CH\\\|\\-CH\end{matrix} + H_2 + O = O=\begin{matrix}CH_2\\|\\CH\end{matrix}$ zunächst in Aldehyd verwandelt wurde, der dann durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure überging. Ausser den angeführten Hydroxysäuren liefern noch andere Benzolabkömmlinge, z. B. Metasulphozimmtsäure und Metasulphophenylpropionsäure** bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Aldehyd und Essigsäure. Auch hier scheint sich dasselbe aus Bruchstücken der Haupt-, nicht der Seitenkette zu bilden. Vf. ist damit beschäftigt, zu versuchen, ob sich nicht ohne Gegenwart von Oxydationsmittel in der Weise, wie es obige Gleichung ausdrückt, die Wasserbestandtheile einführen lassen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 273.)

Em. Berglund, Ueber die *Imidosulphonsäure*. Nachdem Vf. die Untersuchungen von Rose, Jaquelin und Woronin über den Körper, den man durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid erhält, historisch berührt hat, giebt er an, dass er durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefelsäure ($HOSO_2Cl$) einen Körper dargestellt habe, welcher ohne Zweifel als Ammoniumsalz einer Säure von der Formel $(HO.SO_2)_2NH$ betrachtet werden kann. Er giebt derselben den Namen Imidosulphonsäure. Das fragliche Ammoniumsalz, dessen Formel somit $(H_4N)_2O_2(SO_2)_2NH$ ist, stellt sich identisch mit Rose's Parasulphatammon, Jaquelin's Sulphamid und Woronin's saurem sulphamins. Ammoniumoxyd. Die Imidosulphonsäure giebt zwei Reihen von Salzen: neutrale mit

---

* Vf. verweist hier auf einige Versuche der mehrfach citirten Arbeit, welche eine Aenderung der Affinitäten in gleichem Sinne constatirten, wenn die Verpuffung des Gemisches von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff in engeren Röhren vollzogen wurde.

** Verf. theilt bei dieser Gelegenheit mit, dass aus der Metasulphophenylpropionsäure die Metahydrocumarsäure in seinem Laboratorium dargestellt worden ist. Die betreffende Untersuchung wird demnächst in einer Inauguraldissertation ausführlich beschrieben werden.

der generellen Formel $R_2O_3(SO_2)_2NH$ und basische von der Formel $R_2O_3(SO_2)_2NR$. Jene sind im Allgemeinen leicht löslich. Nur diejenigen mit Ammonium, Barium und Kalium sind krystallisirbar; das Kaliumsalz zeichnet sich übrigens durch grosse Schwerlöslichkeit aus. Dasselbe hat sich als mit Claus' sogen. disulphammons. Kali (1869. 918; 1871. 210) als identisch erwiesen. Die basischen Salze sind schwerer löslich als die neutralen und meist krystallinisch. (Ber. Chem. Ges. **9**. 252.)

Osc. Jacobsen, Ueber die *Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröles* und ihre Trennung. Im Steinkohlentheeröle kommen nur zwei Trimethylbenzole, nämlich das Mesitylen und das Pseudocumol vor. Die Annahme, dass sich noch ein drittes darin finde, hat sich als irrig erwiesen. Ferner berichtigt Vf. eine frühere Angabe von ihm dahin, dass das Pseudocumol beim Auflösen in erwärmter Schwefelsäure nur eine einzige Sulphonsäure giebt; sein früher sogen. isocumolschwefels. Barium erwies sich aber nicht als ein blosses Gemenge von mesitylen- und pseudocumolschwefels. Salz, sondern als ein aus beiden entstandenes wohlcharakterisirtes Doppelsalz. Die Trennung der beiden Trimethylbenzole wurde durch die vorgängige Darstellung der Amide ihrer Sulphosäuren bewirkt, welche sich durch Alkohol sehr leicht von einander trennen lassen. Das *Mesitylensulphamid* bildet, aus Alkohol krystallisirt, eine weiche, langfaserige, asbestähnliche Masse. Aus heisser, wässeriger Lösung wird es beim Erkalten in sehr langen, haarfeinen Nadeln ausgeschieden. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141 bis 142°.

Das *Pseudocumolsulphamid* ist weit weniger löslich in Alkohol und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten der alkoholischen Lösung in harten, durchsichtigen, kurzen, prismatischen Krystallen aus. Es schmilzt bei 175—176°. Beide Amine können ohne Zersetzung anhaltend mit Wasser gekocht werden. Von concentrirter Salzsäure werden sie erst bei einer Temperatur zersetzt, bei welcher auch die Sulphonsäuren weiter in Schwefelsäure u. die Kohlenwasserstoffe zerfallen. Diese Kohlenwasserstoffe selber wurden daher gewonnen durch kurzes Erhitzen der Amide mit rauchender Salzsäure auf 170—175°. (Ber. Chem. Ges. **9**. 256.)

H. Kupferberg, *Umwandlung der Paraoxybenzoësäure in Salicylsäure*. Ost hat vor einiger Zeit (1875. 183) gezeigt, dass neutrales salicyls. Kali beim Erhitzen auf 210—220° geradeauf in basisch paraoxybenzoësaures Kali, Phenol und Kohlensäure zerfällt, dass dagegen das salicyls. Natron unter gleichen Bedingungen basisch salicyls. Natron, Phenol und Kohlensäure, aber keine Paraoxybenzoësäure zu liefern vermag. Spätere Versuche desselben Chemikers, welche bezweckten, die Paraoxybenzoësäure unter dem Einflusse von Natron in Salicylsäure überzuführen, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Vf. hat nun in Fortsetzung dieser Versuche gefunden, dass das paraoxybenzoës. Natron bei 280—295° theilweise in Salicylsäure übergeht, doch ist eine vollständige Umwandlung bis jetzt noch nicht gelungen. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen in Verbindung mit den von Ost gefundenen Thatsachen, dass die Salicylsäure durch Erhitzen ihres Kalisalzes bei 220° in Paraoxybenzoësäure und diese wieder umgekehrt durch Erhitzen ihres Natronsalzes bei 290° zur Hälfte in salicyls. Natron übergeführt werden kann. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 103.)

B. Radziszewski, Ueber *Phenylbutyle* und das *normale Phenylbutylen*. Das von Rhs beschriebene Phenylbutyl bezeichnet Vf. als α-Phenylisobutyl $C_6H_5—CH_2—CH(CH_3)_2$. Es wird nach der Fittig'schen Methode erhalten durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Bromisobutyl und Brombenzol, siedet bei 167,5° (nach Rhs bei 159—160°) und hat das spec. Gew. 0,89 bei 15°. Das damit isomere β-*Phenylisobutyl* $C_6H_5CH<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$ hat Vf. durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung des Phenylbromäthyls $C_6H_5—CHBr—CH_3$ erhalten; es ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruche, siedet bei 170—172° und besitzt bei 16° das spec. Gew. 0,8726. Dampfdichte gefunden 4,80 (ber. 4,64). — Das normale Phenylbutyl wurde durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Mischung von Chlor- oder Brombenzol mit dem normalen Propylbromür erhalten. Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche, siedet constant bei 180° und besitzt bei 16° das spec. Gew. 0,8622. Durch Einwirkung von Brom giebt es ein Additionsproduct, welches beim Destilliren Bromwasserstoffsäure verliert und neben einem anderen sich leicht polymerisirenden Körper normales *Phenylbutylen* giebt. Dampfdichte 4,54 (ber. 4,57). Letzteres giebt mit Brom ein aus Alkohol in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Additionsproduct von der Formel $C_{10}H_{12}Br_2$ (Schmelzp. 70—71°). Demnach ist dieses Phenylbutylen nur isomer mit dem von Aronheim aus Chlorbenzol u. Jodallyl erhaltenen, welches mit Brom einen flüssigen Körper giebt. Da letzterer mit Kalk destillirt Naphtalin giebt, so versuchte Vf., ob auch das feste Dibromid unter ähnlichen Bedingungen Naphtalin geben würde, was sich bestätigt hat. (Ber. Chem. Ges. **9**. 260)

O. Doebner, Ueber die *Oxydation des Ditolyls*. Reines krystallisirtes Ditolyl giebt in Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt Diphenyldicarbonsäure, welche identisch

mit der aus Diphenyl erhaltenen ist. Daneben entsteht noch eine in Alkohol lösliche Säure, die durch weitere Oxydation ebenfalls in die Diphenyldicarbonsäure übergeht, jedenfalls also die zunächst gebildete Toluylbenzoësäure, $C_6H_4CH_3—C_6H_4COOH$, ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 271.)

E. Kieselinsky, Ueber die *Metachlorsulphobenzolsäure*. (Ann. Chem. **180**. 108; C.-Bl. 1875. 677.)

E. Paterno und **G. Briosi**, Ueber *Hesperidin*. Durch die Notiz von Hilger (S. 261) veranlasst berichten die Vff. über einige Untersuchungen, die auch sie mit dem Hesperidin angestellt haben. Sie stellten dasselbe nach der von Pfeffer in der „Bot. Ztg." (1874. No. 32) angegebenen Methode dar, indem sie die zerschnittenen Früchte mit verdünntem Alkohol übergossen, Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zusetzten, nach einigen Tagen filtrirten, aus dem Filtrat das unreine Hesperidin durch Salzsäure abschieden und durch mehrmaliges Auflösen in alkoholischem Kali und Ausfällen durch Säure reinigten. Sie benutzten zur Darstellung sowohl die Früchte von Citrus aurantium Risso als auch von C. limonum, C. medica u. a. Indess gab diese Reinigungsmethode kein befriedigendes Resultat. Besser gelang die Reinigung, indem man die unreine Substanz in siedender Essigsäure löste, wonach sich beim Erkalten sogleich eine harzige dunkle Masse abschied, die man beseitigte. Nach einigen Tagen schied sich dann aus dem Filtrate ein weisser Niederschlag ab, der aus feinen Nadeln und Sphärokrystallen von Hesperidin bestand. Diese Reinigung wurde nochmals wiederholt. Der Schmelzp. wurde bei 243—245° gefunden, ist also sehr entfernt von dem bisher angenommenen (109)°. Beim Schmelzen geht das Hesperidin in eine gelbliche harzähnliche durchsichtige Substanz über. Die Analyse ergab im Mittel 53,44 p. c. C. und 5,91 H. Vorläufige Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass das Hesperidin sich leicht in Ammoniak auflöst; wird aber die Lösung zur Trockne verdampft und wieder mit ammoniakalischem Wasser gelöst, dann scheidet sich durch Salzsäure nicht mehr der krystallisirte Niederschlag von Hesperidin aus. Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht, mit Chloracetyl erhitzt, verändert es sich zum Theil, aber bestimmte chemische Individuen scheinen sich nicht zu bilden. Eine 3—4 Tage währende Erhitzung auf dem Wasserbade mit Barytlösung in zugeschmolzenen Röhren hat ebenfalls kein Resultat ergeben. Das Hesperidin löst sich ziemlich leicht, ausser in Alkalien, auch in Anilin auf; beim Erkalten bildet sich kein Niederschlag von Sphärokrystallen, wenn man aber Aether in grosser Menge zusetzt, dann scheidet sich ein sehr reiner Niederschlag von Sphärokrystallen ab, den die Vf. jetzt im Begriffe stehen, zu untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 250.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Pollacci, Ueber die *Einwirkung des Schwefels auf das Oidium des Weinstockes* und über die Ausathmung von freiem Wasserstoff durch die Pflanzen. Vf. hat schon im J. 1852 gezeigt, dass beim Schwefeln des Weinstockes der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff die tödtlich wirkende Substanz ist und hat dies neuerlich durch directe vergleichende Versuche dargethan. Ferner zeigt er im Anschluss an die Versuche von Selmi (1875. 102), dass nicht allein das Oidium, sondern auch die Weinpflanzen selbst, sowie sehr viele andere Pflanzen und Pflanzentheile Schwefelwasserstoff entwickeln, wenn sie mit Schwefel bestreut werden. (Gazz. Chim. **5**. 451; Ber. Chem. Ges. **9**. 85.)

A. Moriggia und **A. Battistini**, *Verhalten der Galle zu Eiweisskörpern, Alkaloiden und Glykosiden*. Die Vff. beschäftigen sich mit der bereits früher durch verschiedene Forscher eingehender studirten Thatsache, dass angesäuerte, schleimfreie Galle das Eiweiss, den Leim, die Peptone und ähnliche Körper fällen und dass das Präcipitat sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder leicht auflöst. Auch Alkaloide und Glykoside verhalten sich gegen Galle wie Eiweisskörper. (Ber. Chem. Ges. **9**. 199.)

R. Maly, Ueber die *Aenderung der Reaction* (in der Lösung eines Salzgemisches) *durch Diffusion* und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der *Secretion von saurem Harne aus alkalischem Blute*. Bringt man ein Lösungsgemisch von Dinatrium- und Mononatriumphosphat auf einen Dialysator, so diffundiren beide Salze nicht mit gleicher Geschwindigkeit und man erhält aussen eine andere Salzmischung als innen. Das Dinatriumphosphat reagirt stark alkalisch, während das Mononatriumphosphat stark sauer reagirt; doch können sich die Alkalinität der einen Substanz mit der Acidität der anderen nicht absättigen oder ausgleichen. Wegen der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit wird nun in dem Diffusate das eine der beiden Salze bald mehr überwiegen als in der ursprünglichen Mischung. Vf. hat gefunden, dass das Mononatriumphosphat stets rascher diffundirt, wodurch das Diffusat eine saure Reaction annimmt. Durch ein geeignetes Verfahren gelang es, das saure Phosphat gänzlich von dem basischen abzuscheiden. Da nun im Blute durch Einwirkung freier Säuren auf das vorhandene Dinatriumphosphat immer eine entsprechende Quantität Mononatriumphosphat enthalten sein muss, so erklärt sich, wie durch blosse Membranwirkung in den Nieren eine sauer reagirende Flüssigkeit aus dem alkalischen

Blute diffundiren kann, und hiermit ist eine wichtige Stütze für die Richtigkeit der C. Ludwig'schen Secretionstheorie des Harnes in den Nieren gegeben. (Ber. Chem. Ges. 9. 164.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Girard und **H. Morin**, Ueber die in Frankreich *zur Fabrication von Schwefelsäure benutzten Pyrite*. (Ann. Chim. Phys. [5] 7. 229.)

E. S. Dana, Ueber den *Samarskit* von Mitchel County, North Carolina. (Sill. Amer. Journ. [3] 11. 201.)

H. Laspeyres, Der *Lithion-Psilomelan* von Salm-Chateau in Belgien u. die chemische *Constitution der Psilomelane*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 13. 1.)

Fr. Stolba, Ein *Mineralwasser als Trinkwasser*. Das Trinkwasser der Brunnen in Voderad bei Jungbunzlau ist so bitter, dass es Fremde, nicht daran gewöhnte Personen, nicht gut trinken können. Aus diesem Grunde liess der Gräfl. Nostiz'sche Central-Director J. Zadny auf seiner Besitzung daselbst einen Brunnen graben, in der Erwartung ein besseres Wasser vorfinden zu können. Allein auch dieses war bitter, und wurde noch bitterer, als man es kochen liess, um zu sehen, ob es durch Kochen nicht verbessert werde. Dies gab Veranlassung zur Einsendung einer Probe behufs der chemischen Analyse, die folgende Resultate ergab. Das Wasser enthielt in 1 Million Theilen (im Liter Milligramme):

Schwefelsaures Kali	64,7	Schwefelsaure Magnesia	166,5
Schwefelsaures Natron	1972,0	Chlormagnesium	151,9
Schwefelsauren Kalk	1008,0	Salpetersaure Magnesia	42,6

ausserdem ansehnliche Mengen organischer Stoffe, Kieselerde und geringe Mengen von Eisenoxyd und Phosphorsäure. Der ungewöhnlich hohe Gehalt des Wassers an Sulphaten der Alkalien, des Kalkes, der Magnesia erklärt sich laut Mittheilung von Krejci leicht aus den dortigen geologischen Verhältnissen. Es kommt nämlich daselbst ein an eingeschlossenen Pyritkugeln rehr reicher Pläner vor, der zudem an vielen Stellen von Basalt durchsetzt wird. Nachdem der eingeschlossene Pyrit durch Oxydation die bekannten Producte derselben liefert, müssen durch Einwirkung der entstehenden Schwefelsäre und Sulphate auf die Bestandtheile der Gesteine die betreffenden Schwefelsäure-Verbindungen entstehen, die, so weit sie löslich sind, vom Wasser aufgenommen, im Brunnenwasser in so reichlichen Mengen auftreten. Daselbst mischen sich ihnen noch unter Umständen durch Infiltration von Ausflüssen, wie Jauche u. dgl., noch andere Stoffe bei, wie die reichlichen Mengen organischer Substanz und dann die Zersetzungsproducte der infiltrirten Substanz nachweisen. Von etwaiger schädlicher Wirkung dieses Wassers auf Menschen und Thiere, die daran gewöhnt waren, verlautet nichts. (Böhm. Ges. d. W. 1876. 8.)

Fr. Stolba, Zusammensetzung des *Trinkwassers* aus der städtischen *Wasserleitung* zu Jungbunzlau. Jungbunzlau besitzt seit einiger Zeit eine Wasserleitung, welche den Bewohnern der Stadt Trinkwasser aus einer in der Nähe vorkommenden Quelle zuleitet. Die Analyse einer sorgfältig geschöpften und verwahrten Probe ergab per Liter Wasser in Milligrammen:

Kali	6,60	Kohlensäure (einfach gebundene)	85,70
Natron	4,49	Salpetersäure	32,00
Kalk	127,00	Kieselsäure	13,30
Magnesia	6,50	Phosphorsäure	Spur
Eisenoxyd	2,00	Organische Stoffe	25,6
Chlor	6,50	Verdampfrückstand (bei 150° C.)	327,00
Schwefelsäure	27,50		

Vergleicht man diese Zahlen mit jenen, welche die bisher durchgeführten Analysen Prager Brunnenwassers ergaben, so erhält man interessante Vergleiche, die aber nicht zu Gunsten des Prager Brunnenwassers ausfallen. (Böhm. Ges. d. W. 1876. 9.)

R. Fresenius, *Analyse des Grindbrunnens* bei Frankfurt am Main. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 400; C.-Bl. 1875. 313.)

Fr. Stolba, *Moldauwasseranalysen*. (Böhm. Ges. d. W. 1876. 11.)

Boussingault, *Bestimmung der Nitrate und des Ammoniaks* im Wasser der Seine. (C. r. 82. 658.)

8. Technische Chemie.

M. Faudel, *Fabrication von Alaun* unter Druck. (Pol. J. 219. 365.)

G. Lunge, Notizen zur *hydrometallurgischen Kupfergewinnung*. I. Zur Verwerthung des abfälligen Natriumsulphates. (Pol. J. 219. 323.)

Liesegang, Ueber *Fargier's neues Kohleverfahren*. Man lässt ein Blatt Papier auf

einer Auflösung von 5 Grm. Eisenchlorid und 5 Grm. Citronsäure in 100 Grm. Wasser schwimmen, trocknet u. belichtet unter dem Negativ, bis ein schwaches Bild kommt. Dies Bild lässt man auf gefärbter Gelatinelösung schwimmen, die Gelatine heftet sich an die dem Lichte ausgesetzt gewesenen Stellen und nach dem Auswaschen in warmem Wasser ist das Bild fertig. — Dies ist, dem Moniteur zufolge, Fargier's neues Kohleverfahren. Wenn sich anstatt der Gelatinelösung im Wasser geweichtes Kohlepapier verwenden liesse, in der Art vielleicht, dass man das belichtete Chloreisenpapier damit zusammenpresste und danach in warmem Wasser das erste ablösen könnte, wäre, gute Resultate vorausgesetzt, eine grosse Vereinfachung des Kohleverfahrens eingetreten, denn die Bilder würden gleich richtig kommen, auch im Copirrahmen schon sichtbar sein. Solche Vorschläge zeigen, dass Verbesserungen des Kohleverfahrens gar nicht so ferne liegen, und dass in diesem Processe noch lange nicht das letzte Wort gesagt ist. (Phot. Arch. 17. 34.)

M. Faudel, Ueber *Cellulosefabrication*. (Pol. J. 219. 428.)

Untersuchungen über die Eiweisskörper

von

P. Schützenberger.

Forts. und Schluss von C.-Bl. 1875. 696.

Aus den Zahlen, welche in dem ersten Theile dieser Untersuchung angegeben worden sind, geht hervor, dass die Wassermenge, welche sich mit einer Eiweisssubstanz verbindet, durch die Zahl der in dem Molekül enthaltenen Stickstoffatome bedingt ist. Wenn man die Zersetzung des Harnstoffes durch die Gleichung

$$CON_2H_4 + 2H_2O = CO_2H_2O + 2NH_3$$

ausdrückt, so ist es nach den gefundenen Resultaten gestattet zu sagen, dass für jedes Atom Stickstoff, welches in dem Eiweisskörper enthalten ist, bei der Gesammtreaction immer 1 Mol. Wasser eintritt. Die Amidoverbindungen, welche allein das in Lösung gebliebene Gemenge bilden, existiren daher in Form von Imiden in dem Eiweiss und seinen Verwandten.

Die Theile des Amidogemenges sind, wie sich sogleich zeigen wird, dreifacher Art und gehören drei Reihen an.

1. $C_nH_{2n} + {}_1NO_2$, Reihe des Leucins;
2. $C_nH_{2n} - {}_1NO_2$, Reihe der Amidosäuren der Akrylsäurereihe;
3. $C_nH_{2n} - {}_1NO_4$, Reihe der Asparaginsäure.

Der bequemeren Ausdrucksweise wegen wollen wir die Glieder der ersten Reihe „*Leucine*" nennen und sie durch Hinzufügung des Namens der entsprechenden fetten Säuren unterscheiden. Die Glieder der zweiten Reihe können dann „*Leuceïne*" mit Hinzufügung des Namens der fetten Säuren $-H_2$ genannt werden. So würden wir z. B. sagen Essigsäureleucin oder Glykokoll, Buttersäureleucin, Propionsäureleucin oder Alanin etc.; Capronsäure-, Valeriansäure-, Buttersäureleuceïn etc., für die Verbindungen $C_6H_{11}NO_2$, $C_5H_9NO_2$, $C_4H_7NO_2$.

In den Eiweissubstanzen sind die Leucine und Leuceïne in solchen relativen Mengen vorhanden, dass der Stickstoff zwischen beiden Körperclassen gleich vertheilt ist; demnach kann die allgemeine Formel des Amidogemenges, wenn man von der Reihe $C_nH_{2n} - {}_1NO_4$ absieht, durch $C_nH_{2n}NO_2$ bezeichnet werden.

Die Leucine und Leuceïne bilden die Hauptmasse des Amidogemenges; die Säuren $C_nH_{2n} - {}_1NO_4$ sind damit nur in einer sehr geringen Menge gemischt, welche annähernd durch den Sauerstoffüberschuss bestimmt werden kann, welcher in dem Gemenge das Verhältniss $N : O_2$ übersteigt.

Wir schreiten nunmehr zu den Einzelheiten der Analyse der Amidogemenge.

Die Methode der Analyse ist folgende:

Das im Vacuum bei 100° getrocknete Gemenge wird gepulvert und durch 90 procentigen siedenden Alkohol erschöpft. Man filtrirt heiss und wägt den unlöslichen Rückstand. Die sich selbst überlassene Lösung setzt nach dem Erkalten und nach Verlauf von 24 Stunden eine Krystallisation ab, welche abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen, ausgepresst, getrocknet und gewogen wird. Durch eine Concentration der alkoholischen Mutterlauge und darauf folgende Abkühlung erhält man in der Regel noch eine weitere Krystallisation, welche man wie die erste behandelt. Die letzte alkoholische Mutterlauge wird im Vacuum getrocknet und der pulverförmige Rückstand mehrmals mit siedendem Alkohol bis zur völligen Erschöpfung behandelt. Es bleibt ein unlöslicher Rückstand und die alkoholischen Lösungen scheiden beim Erkalten warzenförmige Krystalle ab, welche man trennt, mit absolutem Alkohol wäscht, auspresst und trocknet. Die vereinigten Mutterlaugen endlich werden concentrirt.

Die auf diese Weise getrennten verschiedenen Krystallisationen werden wiederum aus Wasser und aus Alkohol fractionirt krystallisirt und die hierdurch erhaltenen Krystallabscheidungen analysirt. Die Elementaranalyse ist das einzige charakteristische Kennzeichen, welches man zur Unterscheidung der benachbarten Amidosäuren hat. Die mikroskopische Untersuchung und die Löslichkeitsverhältnisse können annähernde Resultate geben, allein nur in unzureichendem Maasse und dies um so mehr, als man es oft gerade mit dem Gemenge zweier unmittelbar benachbarten homologen Säuren zu thun hat. Vf. hat deshalb alle Producte der Elementaranalyse unterworfen. Folgendes ist ein Beispiel.

200 Grm. getrocknetes coagulirtes Albumin waren mit Barythydrat bei 150° 5 Stunden lang behandelt worden. Das Amidogemenge wurde mit 90 procent. Alkohol erschöpft:

A. Unlöslicher Rückstand = 13 Grm.

C. Krystalle beim Abkühlen der alkoholischen Lösung abgeschieden = 48 Grm.

C'. Krystalle nach der Concentration u. dem Abkühlen der alkoholischen Mutterlaugen von C abgeschieden.

D. Rückstand erhalten durch Eindampfen der Mutterlauge C u. C' im Vacuum.

1. *Untersuchung des Rückstandes A.* Man löst ihn in ammoniakalischem Wasser, verjagt das Ammoniak und concentrirt. Nach dem Erkalten erhält man reichliche Nadeln (a), welche alle Eigenschaften des reinen Tyrosins besitzen u. nicht analysirt wurden. Diese Nadeln wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ihr Gewicht betrug 3,6 Grm.

Die Mutterlauge vom Tyrosin wurde concentrirt und gab eine zweite Krystallisation (b) = 2,5 Grm., welche man mit 90 procent. siedendem Alkohol behandelte. Es blieb ein unlöslicher Theil zurück, welcher, durch Knochenkohle entfärbt u. durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, ebenfalls die Eigenschaften des Tyrosins zeigte. Sein Gewicht betrug 0,1 Grm. Im Ganzen also Tyrosin = 1,86 p. c. vom Albumin.

Die alkoholische Lösung der zweiten Krystallisation (b), aus welcher 0,1 Grm. Tyrosin gewonnen waren, setzte nach dem Erkalten Krystalle ab, welche die Form dünner Blättchen hatten und bei der Analyse 54,02 C und 9,8 H ergaben: hieraus berechnet sich nahezu die Formel des Capronsäureleucins oder des gewöhnlichen Leucins, $C_6H_{13}NO_2$.

Die wässerige Mutterlauge von der Krystallisation (b) wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 90 proc. siedendem Alkohol aufgenommen; es blieb ein Rückstand (c). Die alkoholische Lösung setzte beim Erkalten gruppenförmige Krystallnadeln (d) ab, welche bei der Analyse 52,3 C, 11,4 N und 9,04 H ergeben, entsprechend einem Gemenge oder einer Verbindung von Capronsäureleucin, $C_6H_{11}NO_2$, und Valeriansäureleucein, $C_5H_9NO_2$, oder einem Gemenge von Capron-

säureleucein, $C_6H_{11}NO_2$, und Valeriansäureleucin, $C_5H_{11}NO_2$, berechnet 53,6 C, 8,9 H und 11,3 N.

Einem ähnlichen Gemenge oder einer ähnlichen Verbindung zu äquivalenten Theilen ist Vf. bei seinen Untersuchungen häufig begegnet.

Die alkoholische Mutterlauge von den Krystallen (d) betrug nur einige Cubikcentimeter und wurde vernachlässigt.

Der Rückstand (c) wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch Quecksilbernitrat zuerst allein und darauf unter theilweiser Neutralisation der sauer gewordenen Flüssigkeit mittels kohlensauren Natriums gefällt. Man erhielt auf diese Weise zwei Quecksilberniederschläge, welche in siedendem Wasser gut gewaschen, in Wasser vertheilt und darauf durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wurden.

Die filtrirten und concentrirten Flüssigkeiten gaben Krystalle, welche in passender Weise durch neue Krystallisationen und Entfärben mit Knochenkohle gereinigt folgende Eigenschaften besassen. Die Krystalle des ersten Quecksilberniederschlages, welche ohne Zusatz von kohlensaurem Natrium erhalten waren, schieden sich langsam durch Concentration ihrer wässerigen Lösung über Schwefelsäure aus und bildeten dann schöne grosse glänzende, in siedendem Alkohol und in Wasser lösliche Prismen, welche bei ungefähr 180° schmolzen. Zusammensetzung im Mittel 46,78 C, 5,70 H und 11,9 N, entsprechend der Formel $C_5H_7NO_3$, welche verlangt 46,51 C, 5,42 H und 10,8 N. Dies ist die Formel des Anhydrids der Glutaminsäure. Ich habe diesen Körper *Glutiminsäure* genannt. Ihre Sättigungscapacität wurde durch Auflösen eines bekannten Gewichtes in Wasser, Färben der Flüssigkeit durch Lakmus und Titriren mit Zehntel-Natronlösung bestimmt. Für 0,2665 Grm. Substanz brauchte man 19,3 C.-C.; nimmt man an, dass das Moleculargewicht $C_5H_7NO_3$ ein Aequival. Natron sättigt, so würde man 20,6 C.-C. brauchen. Die Glutiminsäure ist daher einbasisch.

Die Krystalle, welche aus dem zweiten Quecksilberniederschlage gewonnen wurden, der unter theilweiser Neutralisation mittels kohlensauren Natriums erhalten war, waren weit weniger schön als die ersten. Sie schmolzen bei 50° und gaben bei der Analyse im Mittel 39,71 C, 6,32 H und 10,4 N, woraus sich die Formel $3C_5H_9NO_4 + C_4H_7NO_4$ berechnet, die einem Gemenge von Glutaminsäure und Asparaginsäure entspricht, in welchem erstere vorkommt. Die Sättigungscapacität dieser Säure wurde durch die Analyse der Silbersalze bestimmt, welche man mittels kohlens. Silbers und Silberoxydes erhielt. Das erste Salz war krystallinisch u. gab 42,33 p. c. Ag, während die Formel des sauren glutaminsauren Silbers 42,5 p. c. verlangt. Das Salz, welches man durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Säure erhielt, bildete eine weisse amorphe, am Lichte sehr leicht veränderliche Masse und gab 57,5 p. c. Ag; die Formel des neutralen glutaminsauren Silbers verlangt 59,8 p. c. Die Glutimin-, Glutamin- und Asparaginsäure finden sich in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande (c) in Form ammoniakalischer Salze. Die vorstehenden Analysen wurden nicht mit dem Rückstande, dessen Menge nicht hinreichend war, selbst ausgeführt, sondern mit den entsprechenden Producten, die aus einem ganz in derselben Weise, aber mit grösseren Mengen ausgeführten Versuche erhalten worden waren.

Hiernach ist die Untersuchung des Rückstandes (A) erschöpft: Er besteht einzig und allein aus einem Gemenge von Tyrosin, Capronsäureleucin, Glutiminsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure und einer kleinen Menge Valeriansäureleucein.

2. *Untersuchung der Krystalle* (C) im Gewichte von 48 Grm. — Diese Krystalle wurden in warmem Wasser gelöst, die schwach saure Lösung mit kohlens. Baryt neutralisirt, die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt, concentrirt und abgekühlt, wodurch man eine erste Krystallisation (a) u. eine Mutterlauge erhielt, welche bei neuer Concentration eine zweite, der ersten ähnliche Krystallisation (b) gab. Die Mutterlauge von (b) lieferte durch Concentration und Abkühlung eine dritte Krystal-

lisation (c), welche wenig reichlich war, und ausserdem eine Mutterlauge. Diese wurde fast zur Trockne verdampft u. bildete dann eine krystallinische Masse, welche man mit 90 proc. siedendem Alkohol behandelte. Man bekam so ein pflasterartiges Barytsalz (d) und eine Lösung (e). Die Lösung (e) gab beim Abkühlen: 1. warzenförmige isolirte Krystalle von blumenkohlartigem Aussehen (f), 2. eine alkoholische Mutterlauge, welche nach der Concentration eine neue Krystallisation (g) und eine alkoholische Mutterlauge lieferte; letztere concentrirt und abgekühlt gab eine weitere Krystallisation (h) und endlich noch eine sehr geringe Menge von Mutterlauge, welche man vernachlässigte.

Die Krystalle (a) wurden auf der Filterpumpe abgesaugt, zwischen doppeltem Fliesspapiere abgepresst und 2 Mal mit 90 proc. siedendem Alkohol behandelt. Man erhielt so einen Rückstand (x) und eine Lösung (y).

Der Rückstand (x) ist sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in Wasser; die Lösung krystallisirt auf dem Objectträger des Mikroskopes in Form kleiner aus flachen Prismen zusammengesetzter Schuppen, welche strahlenförmig von einem Centrum ausgehen, oft sehr lang sind und sich baumartig verästeln. Das Milon'sche Reagens auf Tyrosin gab hier nur negative Resultate. Dieser Rückstand wurde mit einem ähnlichen Rückstande (x′) vereinigt, welchen man durch 90 proc. siedenden Alkohol aus den, den Krystallen (a) sehr ähnlichen, Krystallen (b) erhielt. Die Lösung (y) setzte beim Abkühlen eine Krystallisation (y^1) in Form schwach gefärbter Blättchen ab, welche an den Wänden des Gefässes hafteten. Die alkoholische Mutterlauge wurde concentrirt u. abgekühlt und gab an den Wänden des Gefässes haftend isolirte Schuppen oder blumenkohlartige Warzen (y^2), welche kein Tyrosin enthielten und bei der Analyse 54,45 C und 9,20 H gaben. Die alkoholische Mutterlauge von (y^2) gab nach der Concentration und Abkühlung Krystalle (y^3), welche kein Tyrosin enthielten und 54,40 C und 9,22 H ergaben. Die alkoholische Mutterlauge (y^3) wurde mit anderen Mutterlaugen aus ähnlichen Quellen (s. u.) vereinigt.

Die Krystalle (b), welche denen von (a) analog waren, wurden mit siedendem 90 proc. Alkohol behandelt; man erhielt einen Rückstand (x′) und eine Lösung (y′), welche nach dem Abkühlen blätterförmige Krystalle (y'_1) lieferte. Die alkoholische Mutterlauge wurde concentrirt und gab nach dem Abkühlen warzenförmige Krystalle (y'_2), die kein Tyrosin enthielten und bei der Analyse 54,71 C und 9,26 H ergaben. Die alkoholische Mutterlauge von (y'_2) wurde concentrirt u. gab einen neuen Niederschlag (y'_3), dessen Analyse 55,12 C und 9,10 H ergab. Die alkoholische Mutterlauge von (y'_2) wurde mit der von (y'_3) vereinigt. Die Rückstände (x) und (x′) von der Erschöpfung der Krystalle (a) und (b) mittels 90 proc. Alkohols wurden vereinigt und in siedendem Wasser gelöst. Die Lösung gab beim Abkühlen eine reichliche Menge von Krystallen (X), welche weiss und blätterförmig waren, keine Spur von Tyrosin enthielten und bei der Analyse 54,48 C und 9,74 H ergaben.

Die Mutterlauge von (X′) setzte nach der Concentration und Abkühlung Krystalle (Y) ab, welche den (X′) ganz ähnlich waren und wie diese alle Eigenschaften des Capronsäureleucins besassen. Sie wurden deshalb nicht analysirt. Die Mutterlauge von (y) wurde mit denen von (y_3) und (y'_3) vereinigt; bei der Concentration gab sie eine schwache Krystallisation von Leucin. Es blieb hiervon ein wenig Mutterlauge, welche nach der Concentration noch eine kleine Menge von Krystallen lieferte, die 53,3 C und 9,5 H enthielten. Man vernachlässigte die letzte Mutterlauge, welche noch einige Cubikcentimeter betrug.

Die Krystalle (y_1), welche von (a) herrührten, wurden in siedendem Wasser gelöst, die conc. Lösung gab blätterförmige Krystalle (z), enthaltend 54,4 C u. 9,98 H. Die Mutterlauge von (z) schied beim Concentriren Krystalle (u) ab, deren Analyse 54,5 C und 9,8 H gab. Die Mutterlauge von (u) wurde mit einer anderen analogen Mutterlauge (s. u.) vereinigt.

Die Krystalle (y'_1), welche von (b) herrührten, wurden in siedendem Wasser gelöst und gaben Krystalle (T) in Blättern, enthaltend 54,62 C und 9,76 H. Die Mutterlauge von (T) gab bei weiterer Concentration Krystalle (V) mit 54,35 C und 9,3 H. Die Mutterlauge von (V) wurde mit der von (u) vereinigt.

Die Krystalle (c) waren nur eine geringe Menge und zeigten dieselben Eigenschaften wie (a) und (b).

Der pflasterförmige Rückstand (d) wurde in Wasser gelöst; der Baryt genau mit Schwefelsäure neutralisirt, dann filtrirt und im Vacuum concentrirt. Den Rückstand behandelte man mit siedendem 90 proc. Alkohol, worin er sich schwer u. langsam löst und sehr wenig einer pflasterartigen Masse zurücklässt. Die alkoholische Lösung wurde abdestillirt; es blieb ein nicht krystallinischer Niederschlag von säuerlichem Geschmacke, der bei 120° getrocknet 47,26 C, 6,94 H und 11,3 N ergab. Dieser der Menge nach sehr unbedeutende Rückstand scheint seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach ein Gemenge oder eine Verbindung äquivalenter Mengen von Capronsäureleucein u. Glutaminsäure zu sein: $C_6H_{11}NO_2 + C_5H_9NO_4 = C_{11}H_{20}N_2O_6$, welche Formel 47,1 C, 7,2 H und 10,1 N verlangt.

Die Krystalle (f) enthielten 48,3 C und 8,76 H; die Krystalle (g) 49,8 C und 8,93 H; die Krystalle (h) 49,8 C und 8,50 H. Diese drei Analysen entsprechen Gemengen in veränderlichen Verhältnissen von Valeriansäureleucein, $C_5H_{11}NO_2$, und Buttersäureleucin; die beiden letzteren führen annähernd zu einem äquivalenten Gemenge von $C_4H_9NO_2 + C_5H_{11}NO_2$, welche Formel 49,09 C und 9,09 H verlangt.

Hiermit ist die Untersuchung der Krystalle (C) erschöpft, abgesehen von ganz kleinen Mengen Mutterlauge. Die Krystalle (C) bestehen demnach nur aus Leucin, Capronsäureleucein, aus Valeriansäure- und Buttersäureleucin und etwas Glutamins.

3. *Untersuchung der Krystalle* (C'). — Diese Krystalle wurden mit 95 proc. Alkohol zerrieben und in der Wärme gelöst. Man erhielt einen Rückstand u. eine Lösung, welche bei der Abkühlung Krystalle (α) hinterliess, deren Analyse 53,4 C und 9,15 H ergab. Die Mutterlauge von (α) wurde concentrirt und gab beim Erkalten Krystalle (β) mit 53,18 C und 8,95 H. Die hiervon übrig bleibende unbedeutende Menge Mutterlauge wurde vernachlässigt.

Die Krystalle (C') bestehen hiernach hauptsächlich aus einem Gemenge oder einer Verbindung in äquivalenten Verhältnissen von $C_6H_{11}NO_2$ mit $C_5H_{11}NO_2$ oder $C_6H_{13}NO_2$ mit $C_5H_9NO_2$, entsprechend 53,6 C und 8,9 H.

4. *Untersuchung des Rückstandes* (D), erhalten durch Eintrocknen der Mutterlauge von (C) und (C'). — Dieser Niederschlag wurde zu wiederholten Malen mit siedendem absoluten Alkohol erschöpft, und man erhielt so eine Reihe von Lösungen d_1, d_2, d_3, d_4, d_5.

Der Theil (o), welcher ungelöst zurückblieb, war ziemlich beträchtlich. Er wurde mit heissem 90 proc. Alkohol behandelt, welcher einen braunen pechartigen Rückstand (1—2 Grm.) zurückliess, den man vernachlässigte; die Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt, im Vacuum eingedampft u. der Rückstand mit siedendem 95 proc. Alkohol behandelt. Die Lösung setzte rundliche Krystalle (q) ab und die Mutterlauge derselben gab bei der Concentration eine neue der vorigen ähnliche Krystallisation (r); die Mutterlauge hiervon, welche nur einige Cubikcentimeter betrug, wurde vernachlässigt. Die Krystalle (q) enthielten 48,8 C und 8,78 H; die Krystalle (r) 48,73 C und 8,88 H. Die beiden Analysen beziehen sich auf nahezu äquivalente Gemenge von Valeriansäure- und Buttersäureleucin.

Die Lösung (d_1) setzte beim Abkühlen klumpenförmige Krystallmassen ab, welche man durch Leinwand filtrirte, mit kaltem absoluten Alkohol auswusch u. abpresste (Krystalle γ); die alkoholische Mutterlauge hiervon wurde concentrirt u. gab beim Erkalten Krystalle (δ), jedoch in weit geringerer Menge; die Mutterlauge hiervon wurde stark concentrirt und gab beim Abkühlen eine dritte Krystallisation (ε);

die Mutterlauge davon wurde zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Knochenkohle entfärbt, mit kohlensaurem Barium gesättigt, filtrirt und concentrirt, nach dem Abkühlen erhielt man eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlages und eine syrupartige Flüssigkeit, welche man in der Wärme mit einer grossen Menge Alkohol vermischte. Es blieb ein amorphes durchscheinendes Product (μ) zurück; die alkoholische Lösung wurde eingetrocknet, der Niederschlag wieder mit Wasser aufgenommen und das darin gelöste Barytsalz genau durch Schwefelsäure gefällt, darauf filtrirt, nach einer neuen Entfärbung mittels Thierkohle im Vacuum zur Trockne gedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die conc. Lösung mit wasserfreiem Aether gefällt. Man erhielt einen reichlichen pflasterartigen hellgelben Niederschlag (Θ), welcher einige Zeit unter Aetheralkohol aufbewahrt krystallinisch wurde. Die Aetheralkohollösung, von (Θ) getrennt, wurde zur Trockne gedampft und hinterliess einen amorphen, wenig reichlichen Niederschlag (ω).

Die Krystallisationen (γ, δ und ε), welche aus derselben Flüssigkeit erhalten waren, wurden vereinigt und in 90 procent. Alkohol gelöst. Die conc. Lösung gab beim Abkühlen reichliche Mengen zusammenhängender warzenförmiger Krystalle, welche 49,02 C und 8,60 H enthielten, entsprechend einem Gemenge von $C_5H_{11}NO_2$ mit $C_4H_9NO_2$.

Die alkoholische Mutterlauge dieser Krystalle wurde concentrirt und abgekühlt und erstarrte zu warzenförmigen halb durchscheinenden Krystallen; man fügte absoluten Alkohol hinzu, schied dadurch die Krystalle (π) ab und filtrirte. Die alkoholische Mutterlauge von (π) blieb einen Tag lang stehen und gab dann Krystalle (λ) in Form von Schuppen oder feinen Nadeln mit 40,22 C und 7,96 H. Dies ist die Formel des Propionsäureleucins oder Alanins, $C_3H_7NO_2$ (40,45 C und 7,86 H).

Die Mutterlauge von (λ) war sehr unbedeutend und wurde vernachlässigt.

Die Krystalle (π) wurden in heissem absoluten Alkohol gelöst und die Lösung gab beim Abkühlen Krystalle mit 46,69 C und 8,59 H, entsprechend der Formel des Buttersäureleucins $C_4H_9NO_2$, welche 46,6 C und 8,7 H verlangt.

Die Lösung (d_2) setzte nach 24 Stunden einige warzenförmige Krystalle und in der Flüssigkeit schwimmende Flocken ab; man trennte diese Krystalle durch Filtriren mittels Leinwand (Krystalle $\varphi\alpha$) und concentrirte die alkoholische Mutterlauge, welche neue Krystalle ($\varphi\beta$) lieferte; die alkoholische Mutterlauge hiervon wurde mit der von den Krystallen (ε) aus der Lösung (d_1) vereinigt und wie oben angegeben behandelt.

Die Lösungen (d_3) und (d_4) gaben nach 12 Stunden reichliche Mengen flockiger Krystalle in halb durchscheinenden Klumpen. Diese wurden abfiltrirt (Krystalle $\varphi\gamma$) und die alkoholische Mutterlauge davon zur weiteren Erschöpfung (d_5) des noch nicht gelösten Productes benutzt, welches nach dieser Behandlung den Rückstand O hinterlassen hatte (s. o.).

Die Lösung (d_5) gab flockige Krystalle ($\varphi\delta$), welche mit $\varphi\alpha$, $\varphi\beta$ und $\varphi\gamma$ vereinigt wurden, während die alkoholische Mutterlauge, auf $^1/_3$ concentrirt u. abgekühlt neue Krystalle ($\varphi\varepsilon$) lieferte, die man wiederum mit $\varphi\alpha$, $\varphi\beta$, $\varphi\gamma$, $\varphi\delta$ vereinigte. Endlich fügte man die alkoholische Mutterlauge hiervon der von den Krystallen (ε) hinzu. Die vereinigten Krystallisationen $\varphi\alpha$, $\varphi\beta$, $\varphi\gamma$, $\varphi\delta$ u. $\varphi\varepsilon$ wurden mit siedendem 95 proc. Alkohol behandelt; die conc. Lösung schied eine reichliche warzenförmige Krystallisation (K) aus, während die alkoholische Mutterlauge nach dem Concentriren zu einer schuppig-krystallinischen Masse erstarrte. Diese mischte man mit absolutem Alkohol, schied dadurch Krystalle (L) ab, verdampfte die alkoholische Mutterlauge, welche nur einen geringen Rückstand hinterliess.

Die Krystalle (L) enthielten 4,49 C und 7,89 H, entsprechend einem Gemenge

von Alanin, Buttersäureleucin und Buttersäureleuceïn: $C_3H_7NO_2 + C_4H_9NO_2 + C_4H_7NO_2$.

Die Krystalle (K) enthielten 48,34 C und 8,74 H, entsprechend dem Buttersäureleucin $C_4H_9NO_2$, gemischt mit einer kleinen Menge eines höheren Homologen.

Der Niederschlag (Θ), durch Aether aus den alkoholischen Mutterlaugen von γ, δ und ε abgeschieden, war der Menge nach gering. Bei 150° getrocknet gab er 48,42 C, 7,07 H und 13,48 N, entsprechend dem Buttersäureleuceïn $C_4H_7NO_2$: 47,5 C, 6,9 H u. 13,8 N.

Der amorphe geringe Niederschlag, den man durch Destillation der alkoholischen Mutterlauge (Θ) erhielt, gab 54,23 C, 7,66 H und 10,75 N, entsprechend einem unreinen Valeriansäureleuceïn; bei anderen Versuchen waren die Zahlen der Formel noch mehr entsprechend, nämlich 53,08 C und 7,54 H.

Die Theile φ und μ konnten ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden.

Der Rückstand (D) enthält also die Amidosäuren $C_5H_{11}NO_2$, $C_4H_9NO_2$, $C_3H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$, $C_4H_7NO_2$.

Das Butalamin wurde bei dieser Analyse, welche als Beispiel der ganzen Untersuchungsweise aufgeführt ist, nicht rein, sondern nur mit Amidobuttersäure gemengt gefunden; bei anderen Versuchen aber hatte ich oft Gelegenheit, dasselbe rein zu extrahiren und zu analysiren.

Diese ausführliche Beschreibung der Analyse zeigt, das nichts Wichtiges vernachlässigt und übersehen, sondern alles bis auf wenige Tropfen untersucht worden ist, und hierdurch rechtfertigen sich die Schlussfolgerungen, welche ich aus meinen Untersuchungen gezogen habe.

Wenn ich im Allgemeinen den Stickstoff nicht mit bestimmt habe, so geschah dies deswegen, weil mir zahlreiche frühere Analysen gezeigt hatten, dass er sich aus dem Kohlenstoffe mittels der Formel $C_n H_{2n} + {}_1NO_2$ oder $C_n H_{2n} - {}_1NO_2$ berechnen lässt. Nur für die Säuren $C_n H_{2n} - {}_1NO_4$ würde die Rechnung ungenau sein, aber diese Körper kommen nur in sehr geringen Mengen im Albumin vor und ihre Gegenwart wird in einem Amidogemenge leicht durch gewisse Charaktere erkannt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 25. 147.)

Kleine Mittheilungen.

Verfälschung von Hopfen mit Absynthin, von Almén (Schluss aus vor. Nummer.) Aus altem Hopfen bereiteter Aufguss war viel dunkler, von viel minder feinem Geschmacke und etwas länger anhaltender Bitterkeit; die letztere machte sich am längsten bei dem mit Absynthin verfälschten Hopfen geltend, dessen Aufguss sonst von den übrigen in nichts unterschied. Der filtrirte Aufguss wurde unter Erwärmen im Wasserbade mit Bleiessig so lange behandelt, wie sich ein Niederschlag bildete, dann alles Blei mittels Schwefelwasserstoff aus dem kochend heisssen Filtrate entfernt, welches nach Abfiltriren des Schwefelbleis u. Auswaschen mit siedendem Wasser ein vollkommen klares und bisweilen ganz farbloses Aussehen hat. Zur Concentration und zur Reinigung der möglicherweise vorhandenen Bitterstoffe wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet und nach Zusatz einer geringen Menge Wasser weiter so lange erhitzt, bis alle Essigsäure fort war. Hierauf wurde der harz- und dextrinähnliche zähe Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, auf dem Wasserbade erhitzt und mehrere Male mit etwas Weingeist extrahirt, welcher letztere sodann mit 1—2 Volumen Aether vermischt wurde. Die Mischung wurde 2 mal 24 Stunden hingestellt, um eine vollkommen klare Lösung zu erhalten. Nach Entfernung des Aethers und Weingeistes im Wasserbade wurde dann der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung nun zu den vergleichenden Prüfungen in Bezug auf Geschmack und Reaction mit Tannin und Bleiessig benutzt. Wurde die Lösung mit dem letzteren Reagens trübe oder erwies sich dieselbe als gefärbt und unrein, so wurde sie auf's Neue mit Bleiessig, Schwefelwasserstoff, Weingeist und Aether etc. in der vorher angegebenen Weise behandelt.

Das Resultat der so angestellten Untersuchung war, dass kein fremder Bitterstoff in den 4 frisch geernteten Hopfensorten sich fand. Auch die übrigen mehrjährigen Hopfensorten, mit Ausnahme des mit Absynthin verfälschten Hopfens, enthielten keinen fremden Bitterstoff, obschon sie dem frischen Hopfen gegenüber sich insofern verschieden verhielten, dass der Hopfenbitterstoff während der Aufbewahrung eine Veränderung erlitten zu haben schien, wodurch der Aufguss eine viel dunklere Färbung bekam und die schliesslichen Lösungen viel schwieriger vollständig vom Bitterstoffe in seiner veränderten Gestalt befreit werden konnten. Blieb aber auch eine geringe Bitterkeit zurück, so war dieselbe doch an sich schwach und unbedeutend und verschwand schleunigst und selbst momentan, wie dies mit der Bitterkeit des Lupulins im Allgemeinen der Fall ist, wenn man dasselbe mit anderen Bitterstoffen vergleicht. Der mit Absynthin verfälschte Hopfen verhielt sich dagegen ganz verschieden von den übrigen Hopfensorten, sowohl in Hinsicht auf die stärkere und anhaltendere Bitterkeit des ersten Aufgusses als auch weit deutlicher bei Vergleichung nach wiederholter Behandlung mit Bleiessig, indem hier deutlicher und ungewöhnlich lange anhaltender bitterer Geschmack zurückblieb, welcher zusammen mit den übrigen Reactionen es höchst wahrscheinlich machte, dass der sicher vorhandene fremde Bitterstoff Absynthin war.

Eine solche Verfälschung scheint besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, da bisher eine ähnliche Fälschung des Hopfens selbst, ohne mechanische fremde Beimischungen oder Zusätze, nicht beobachtet worden ist und weil ferner hieraus hervorgeht, dass fremde Bitterstoffe oder Verfälschungen im Biere sich finden können, ohne dass der Fabrikant davon Wissenschaft besitzt, oder die Verantwortung dafür trägt, welche letztere ihn jederzeit trifft, wenn er ein Hopfensurrogat, welchen Namen es auch haben mag, zur Darstellung des Bieres benutzt, da ein solches Surrogat mit Vortheil sich nur dann darstellen u. auf den Markt bringen lässt, wenn es unter Zuhülfenahme von fremden und billigeren Bitterstoffen bereitet wird. (Upsala Läkareförenings Förhandlingar 10. 353; nach einem Ref. von HUSEMANN im Arch. Pharm. [3] 8. 152.)

Gerberei in Verbindung mit Elektricität. Wenn man einen elektrischen Strom durch ein mit Tanninlösung gefülltes Reservoir leitet, wobei sich der eine Pol auf dem Boden, der andere auf der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, und die Häute zwischen zwei Pole legt, während der elektrische Strom durchgeht, so tritt, wie im Bull. d. l. Soc. chim. mitgetheilt wird, eine moleculare Transmission des Tannins von einem Pol zum anderen ein. Das Tannin durchdringt die Häute, und zwar viel schneller als auf gewöhnlichem Wege, so dass das stärkste Leder, welches sonst 12—15 Monate liegen muss, in 30—35 Tagen gegerbt sein soll. Die Häute zunächst dem positiven Pol sind immer am ersten durchgegerbt. Der Boden des Gefässes besteht aus einer oder mehreren Platten, in Retortenkohle. Ein mit Guttapercha umschlossener Kupferdraht ist an diesem Boden befestigt und geht vertical in die Höhe. Die obere Fläche ist mit einer Zinkplatte bedeckt, an welche der negative Pol angepasst ist. Beide Pole stehen mit einer magneto-elektrischen Maschine in Verbindung. Beim Einsenken kommt wie gewöhnlich je eine Schicht Rinde zwischen die Häute. (Ind.-Bl. 13. 94.)

Reinigung käuflichen Chinoidins; von J. E. DE VRY. (Engl. Pat. durch W. H. M. BLEWS vom 1. Mai 1874.) Die Reinigung erfolgt durch unterschwefligs. Natron. 324 Thle käuflichen Chinoidins werden in 1670 Thln. verdünnter Schwefelsäure (50 Schwefelsäure, Rest Wasser) gelöst, die Lösung erhitzt, mit Aetznatron übersättigt u. mit unterschwefligsaurem Natron versetzt (1—6 Thle davon auf 3 Thle. Chinoidin). Der hierdurch entstehende Niederschlag wird nach dem Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit heissem Wasser gewaschen, die Waschwässer der Mutterlauge zugefügt, die Flüssigkeit erhitzt und mit einem Ueberschusse von Aetznatron versetzt, wodurch das gereinigte Alkaloid als weiche gelbe klebrige Substanz zu Boden fällt. Man wäscht dasselbe aus, löst es in verdünnter Schwefelsäure und bringt diese Lösung bei 100° zur Trockene. (Chem. Ber. Ges. 9. 199.)

Ueber Magnesit in Griechenland, von X. LANDERER. Derselbe findet sich besonders auf der Insel Euböa und wird zur Erzeugung von Kohlensäure für künstliche Mineralwässer dargestellt, sowie der Rückstand zur Darstellung von Magnesiasalzen. Der Centner des schneeweissen Minerales lässt sich für 3—4 Drachmen aus Euböa beziehen. (B. u. Hüttenm.-Z. 35. 95.)

Ein Wink für Grünspan-Fabrikanten; von G. C. WITTSTEIN. Aus einer Fabrik, welche Kupferasche und Essigsäure auf krystallisirtes Acetat verarbeitet, erhielt Vf. ein Fläschchen, worin sich unter einer dunkelgrünen Grünspanlösung ein grauweisser schlammartiger Satz befand, welcher während des Processes entstanden war und selbst durch neue Behandlung mit Essigsäure nicht wieder verschwinden wollte. Es sollte ermittelt werden, woraus dieser Satz bestehe, wie er entstanden, und wie seine fernere Bildung zu verhüten sei. Als erste Operation in dem Untersuchungsgange war naturgemäss das Sammeln des Schlammes auf einem Filter und Auswaschen mit Wasser erforderlich. Vf. hoffte, bald damit fertig zu werden; allein, obgleich dies 3 volle Tage ununterbrochen Statt gefunden, besass das zuletzt abgelaufene Wasser doch noch die nämliche blaugrüne Farbe, die es schon vom zweiten Tage an gezeigt hatte. Der Schlamm wurde nun probweise mit Essigsäure von 20 p. c. versetzt, doch ohne erheblichen Erfolg; beim Erwärmen nahm die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe an, blieb aber trübe. Rasch wirkten dagegen beim Erwärmen

die verdünnten Mineralsäuren — Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure; in allen drei Fällen blieben nur einige ganz unbedeutende Flocken zurück. Diese Lösungen besassen sämmtlich eine tief grüne Farbe. Die nächste Vermuthung richtete sich jetzt auf Kupferchlorür, und in der That entstanden in der salpetersauren u. schwefelsauren Lösung mit Zusatz von Silbernitrat sofort weisse Flocken von Chlorsilber. Da die Essigsäure im Grossen häufig durch Destillation des essigsauren Kalkes mit Salzsäure bereitet wird, und dabei gleichzeitiges Mitübergehen kleiner Antheile der letzteren Säure nicht zu verhindern ist, so muss eine solche Essigsäure davon enthalten, und wird sie in diesem Zustande, d. h. ohne vorhergehende Rectification über etwas Soda, in den Handel gebracht, so kann es nicht überraschen, wenn durch die Behandlung der stets Oxydul enthaltenden Kupferasche damit neben dem Acetat auch Chlorür auftritt, das als schwer löslicher Körper sich ausscheidet. Dieser Art mochte die Essigsäure sein, bei deren Anwendung in der Fabrik der weisse Schlamm entstanden war, denn der noch vorhandene Rest davon reagirte stark auf Chlor. Die Nutzanwendung dieser Beobachtung ergiebt sich von selbst: Man vermeide zur Fabrication des Kupferacetates Essigsäure, welche Chlor enthält. (Pol. J. 219. 466.)

Bieranalyse; von A. Hilger. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Biere, welche in verschiedenen Brauereien Erlangens fabricirt wurden. Es wurde bei diesen Sorten nur auf die procentische Feststellung des Alkohol-, Extract- und Aschengehaltes und bei einigen auch des Procentgehaltes an Zucker und Dextrin Rücksicht genommen.

Schenkbiere. Winter 1874/75; aus 18 Brauereien stammend.

	Alkohol.	Extract.	Asche.		Alkohol.	Extract.	Asche.
1.	2,80 p. c.	5,07 p. c.	0,28 p. c.	10.	4,03 p. c.	4,90 p. c.	0,29 p. c.
2.	4,06	5,22	0,22	11.	3,31	5,25	0,27
3.	3,99	5,17	0,24	12.	3,06	5,00	0,24
4.	3,97	4,66	0,19	13.	3,71	5,40	0,23
5.	4,06	5,07	0,13	14.	5,05	9,48	0,39
6.	3,23	5,52	0,23	15.	3,58	4,74	0,23
7.	3,42	5,26	0,23	16.	4,06	6,58	0,29
8.	3,65	4,73	0,21	17.	2,86	5,66	0,22
9.	3,14	4,27	0,20	18.	3,39	6,21	0,24

Sommerbiere. 1875.

	Alkohol.	Extract.	Asche.	Zucker	Dextrin.
1.	4,06 p. c.	5,01 p. c.	0,24 p. c.	0,42 p. c.	0,031 p. c.
2.	4,66	5,01	0,23	0,42	0,031
3.	4,29	4,37	0,32	0,38	0,99
4.	4,50	6,18	0,04	0,67	1,64
5.	4,50	4,81	0,23	0,48	1,44

(Arch. Pharm. [3] 8. 197.)

Technische Notizen.

Verfahren, um Gegenständen von Gyps oder Papiermaché das Ansehen von Alabaster oder Marmor zu geben, nach C. Boschau. Man überzieht den Gegenstand mit dickem weissen Dammarfirniss und bestäubt ihn dann mit Glasmehl; er erhält dadurch das Ansehen von Alabaster. Trägt man darauf eine zweite Firnisschicht und bestreut diese mit Marienglas, welches nicht fein, sondern klein griesförmig gepulvert wurde, und lässt abermals trocknen, so erhält man eine Carraramarmorimitation, namentlich, wenn man vor dem Bestreuen die Steinadern mit einer zarten Lasurfarbe leicht aufträgt. Das Verfahren wird besonders für die Verwendung bei Basreliefs und Plafondornamenten empfohlen. (Ind.-Bl. 13. 94.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 19. **Chemisches Central-Blatt.** 10. Mai 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 17 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchung über die Bildung der Alkohole und über die Aetherification, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Marignac, Ueber die *spec. Wärmen der Salzlösungen*. Wir entnehmen der sehr umfangreichen Arbeit nur folgende Zahlenresultate:

Formeln	Aeq.	Spec. Wärmen			Molecularwärmen			Temper.-Grad
		50 aq.	100 aq.	200 aq.	50 aq.	100 aq.	200 aq.	
				Chloride, Bromide, Jodide.*				
H_2Cl_2	72,9	0,8787	0,9336	0,9650	855	1749	3544	20—24
K_2Cl	149,2	0,8312	0,9032	0,9483	872	1760	3555	17—22
		0,8344	0,9055	0,9490	876	1765	3558	20—51
K_2Br_2	238,2	0,7691	0,8643	0,9250	875	1762	3550	20—51
K_2J_2	332	0,7153	0,8301	0,9063	881	1770	3563	20—51
Na_2Cl_2	117	0,8760	0,9280	0,9596	891	1779	3566	16—20
		0,8779	0,9304	0,9623	893	1783	3577	22—52
Na_2Br_2	206	0,8092	0,8864	0,9388	895	1778	3573	20—52
Na_2J_2	300	0,7490	0,8499	0,9174	899	1785	3578	20—51
$N_2H_8Cl_2$	106,9	0,8850	0,9382	0,9670	891	1789	3585	20—52
$CaCl_2$	110,9	0,8510	0,9154	0,9554	860	1749	3546	20—25
		0,8510	0,9174	0,9550	860	1753	3544	21—51
$SrCl_2$	158,4	0,8143	0,8942	0,9430	862	1751	3544	21—26
		0,8165	0,8950	0,9424	864	1753	3542	19—51
$BaCl_2$	208	0,7799	0,8751	0,9319	864	1757	3549	22—27
		0,7805	0,8762	0,9325	865	1759	3551	21—52
$MgCl_2$	95,4	0,8607	0,9245	0,9581	857	1752	3540	18—23
		0,8665	0,9235	0,9594	862	1750	3545	22—52
$MnCl_2$	125,9	0,8510	0,9154	0,9526	873	1763	3549	19—52
$NiCl_2$	130	0,8310	0,9017	0,9451	856	1740	3525	24—55
$CuCl_2$	134,2	0,8642	0,9200	0,9563	894	1778	3571	19—51
$ZnCl_2$	136,3	0,8842	0,9330	0,9590	916	1807	3583	19—51
*		10 aq.	15 aq.	25 aq.	10 aq.	15 aq.	25 aq.	
$N_2H_8Cl_2$	106,9	„	„	0,8134	„	„	453	20—52
$CaCl_2$	110,9	0,6176	0,6741	0,7538	179,6	256,7	422,8	21—51
$MgCl_2$	95,4	„	0,6824	0,7716	„	249,4	421	22—52
$NiCl_2$	130	„	„	0,7351	„	„	426,4	24—55
$CuCl_2$	134,2	0,6241	„	0,7790	196,1	„	455	19—51
$ZnCl_2$	136,3	0,6212	0,7042	0,7960	196,5	286,1	466,7	19—51

Formeln	Aeq.	Spec. Wärmen			Molecularwärmen			Temper.-Grad
		50 aq.	100 aq.	200 aq.	50 aq.	100 aq.	200 aq.	
Nitrate. *								
H_2O,N_2O_5	126	0,8752	0,9273	0,9618	898	1786	3584	21—52
		0,8320	0,9005	0,9430	917	1803	3586	18—23
K_2O,N_2O_5	202,4	0,8335	0,9028	0,9475	919	1808	3603	22—52
		0,8692	0,9220	0,9545	930	1816	3599	18—23
Na_2O,N_2O_5	170,2	0,8712	0,9220	0,9576	932	1816	3610	22—52
N_2H_8O,N_2O_5	160	0,8797	0,9293	0,9610	932	1821	3614	20—52
Ag_2O,N_2O_5	340	0,7505	0,8491	0,9131	931	1817	3598	25—52
		0,8471	0,9116	0,9511	901	1790	3580	20—25
CaO,N_2O_5	164	0,8463	0,9110	0,9510	900	1789	3580	21—51
		„	0,8903	0,9400	„	1791	3583	21—26
SrO,N_2O_5	211,5	0,8169	0,8905	0,9392	908	1791	3580	19—51
		„	„	0,9304	„	„	3592	21—26
BaO,N_2O_5	261	„	„	0,9294	„	„	3588	19—51
		0,7507	0,8510	0,9162	924	1813	3602	21—26
PbO,N_2O_5	331	0,7500	0,8507	0,9173	923	1813	3606	18—51
		0,8501	0,9133	0,9546	891	1780	3578	17—22
MgO,N_2O_5	148,6	0,8517	0,9145	0,9537	893	1782	3575	21—52
MnO,N_2O_5	179	0,8320	0,9027	0,9473	898	1786	3580	19—51
NiO,N_2O_5	183	0,8228	0,8949	0,9409	891	1772	3559	24—55
CuO,N_2O_5	187,3	0,8256	0,8992	0,9475	898	1788	3588	18—50
ZnO,N_2O_5	189,4	0,8234	0,8990	0,9461	897	1789	3585	20—52
Sulphate. **								
H_2O,SO_3	98	0,9155	0,9545	0,9747	914	1812	3604	16—20
		„	0,8965	0,9434	„	1770	3560	18—23
K_2O,SO_3	174,2	„	0,9020	0,9463	„	1781	3571	19—52
		0,8753	0,9250	0,9576	912	1796	3583	19—24
Na_2O,SO_3	142	0,8784	0,9270	0,9596	915	1800	3591	21—52
N_2H_8O,SO_3	132	0,8789	0,9330	0,9633	907	1802	3595	19—51
		0,8654	0,9225	0,9547	883	1772	3552	19—24
MgO,SO_3	120,5	0,8690	0,9230	0,9550	887	1773	3553	22—52
MnO,SO_3	151	0,8440	0,9125	0,9529	887	1780	3574	19—51
NiO,SO_3	155	0,8371	0,9102	0,9510	883	1779	3571	25—56
		0,8411	0,9084	0,9503	891	1780	3572	18—23
CuO,SO_3	159,3	0,8520	0,9148	0,9528	902	1792	3582	22—53
ZnO,SO_3	161,4	0,8420	0,9106	0,9523	894	1786	3582	20—52
GlO,SO_3	105,3	0,9009	0,9457	0,9703	906	1802	3595	21—52
$Al^2/_3O,SO_3$	114,3	0,9041	0,9465	0,9722	917	1812	3611	21—53

		10 aq.	15 aq.	25 aq.	10 aq.	15 aq.	25 aq.	
* H_2O,N_2O_5	126	0,7212		0,8043	220,7		463,3	21—52
Na_2O,N_2O_5	170,2		0,7299	0,7946		321	492,6	22—52
N_2H_8O,N_2O_5	160	0,6942	0,7437	0,8090	236	319,8	493,5	20—52
CaO,N_2O_5	164	0,6255	0,6856	0,7597	215,2	297,5	466,5	21—51
MgO,N_2O_5	148,6		0,6777	0,7568		283,7	453	21—52
NiO,N_2O_5	183			0,7171			454	24—55
ZnO,N_2O_5	189,4	0,5906	0,6410	0,7176	218,2	294	459	20—52

H_2O,N_2O_5 + 5 aq; spec. W. 0,6551; Molecularwärme 141,5.
N_2H_8O,N_2O_5 + 5 aq; spec. W. 0,6102; Molecularwärme 152,5.

** Na_2O,SO_3	142		„	0,8191		„	485	21—52
N_2H_8O,SO_3	132		0,7385	0,8030		297	467,3	19—51
GlO,SO_3	105,3		„	0,8285		„	460	21—52
$Al^2/_3O,SO_3$	114,3		„	0,8400		„	474	21—53

Formeln	Aeq.	Spec. Wärmen			Molecularwärmen			Temper.-Grad
		50 aq.	100 aq.	200 aq.	50 aq.	100 aq.	200 aq.	
Chromate.*								
H_2O,CrO_3	118,5	0,8962	0,9419	0,9698	913	1807	3606	21—53
K_2O,CrO_3	194,8	0,8105	0,8896	0,9407	887	1775	3570	20—51
Na_2O,CrO_3	162,6	0,8560	0,9134	0,9511	909	1793	3579	21—52
N_2H_8O,CrO_3	152,5	0,8767	0,9304	0,9630	923	1817	3613	22—53
Carbonate.								
K_2O,CO_2	138,3	0,8458	0,9104	0,9513	878	1765	3556	22—27
		0,8509	0,9157	0,9543	884	1775	3567	21—52
Na_2O,CO_2	106,1	0,9037	0,9409	0,9675	909	1793	3585	21—26
		0,9072	0,9435	0,9695	913	1798	3593	21—52
Phosphate, Arseniate, Pyrophosphate, Metaphosphate.								
$\frac{1}{2}(P_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2H_2O\end{matrix}\right.)$	120	0,9070	0,9499	0,9704	925	1823	3610	24—55
$\frac{1}{2}(As_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2H_2O\end{matrix}\right.)$	164	0,8707	0,9264	0,9595	926	1819	3611	26—57
$\frac{1}{2}(P_2O_5, \left\{\begin{matrix}2Na_2O\\H_2O\end{matrix}\right.)$	142	„	0,9345	0,9617	„	1815	3598	23—54
$\frac{1}{2}(As_2O_5, \left\{\begin{matrix}2Na_2O\\H_2O\end{matrix}\right.)$	186	0,8550	0,9112	0,9500	928	1809	3596	25—56
$\frac{1}{2}(P_2O_5, 2Na_2O)$	133	„	0,9375	0,9666	„	1812	3608	24—55
$\frac{1}{2}(P_2O_5, Na_2O)$	102	0,9129	0,9525	0,9761	914	1811	3613	24—55
Acetate.**								
$H_2O,C_4H_6O_3$	120	0,9568	0,9769	0,9874	976	1875	3673	21—52
$K_2O,C_4H_6O_3$	196,3	0,8572	0,9170	0,9550	940	1831	3625	20—51
$Na_2O,C_4H_6O_3$	164	0,9026	0,9414	0,9644	960	1849	3630	20—25
		0,9037	0,9430	0,9687	962	1852	3646	19—52
$CaO,C_4H_6O_3$	158	0,8914	0,9362	0,9670	943	1833	3634	20—25
		0,8959	0,9392	0,9663	948	1839	3631	22—52
$SrO,C_4H_6O_3$	205,5	0,8505	0,9127	0,9513	940	1830	3620	20—52
$BaO,C_4H_6O_3$	255	0,8166	0,8911	0,9396	943	1831	3622	19—52
$PbO,C_4H_6O_3$	325	0,7925	0,8797	0,9322	971	1869	3659	21—26
		0,7939	0,8808	0,9327	973	1872	3661	18—51
$MgO,C_4H_6O_3$	142,6	0,9055	0,9473	0,9712	944	1840	3635	21—52
$MnO,C_4H_6O_3$	173	0,8937	0,9371	0,9666	959	1849	3647	19—52
$NiO,C_4H_6O_3$	177	0,8943	0,9366	0,9653	963	1852	3646	25—56
$ZnO,C_4H_6O_3$	183,4	0,9138	0,9538	0,9730	990	1892	3681	19—51
Oxalate.								
H_2O,C_2O_3	90	0,9423	0,9653	0,9814	933	1824	3621	20—52
K_2O,C_2O_3	166,3	0,8389	0,9083	0,9504	895	1786	3579	21—52

		10 aq.	15 aq.	25 aq.	10 aq.	15 aq.	25 aq.	
* H_2O,CrO_3	118,5	0,6964	„	0,8251	207,9		469	21—53
Na_2O,CrO_3	162,6	„	„	0,7810	„	„	478,4	21—52
N_2H_8O,CrO_3	152,5			0,7967	„	„	480	21—52
K_2O,CO_2	138,3	9,6248	0,6831	0,7596	199	279	447	21—52
Na_2O,CO_2	106,1	„	„	0,8649	„	„	481	21—52
$\frac{1}{2}(P_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2H_2O\end{matrix}\right.)$	120	„	„	0,8444	„	„	481,3	24—55
$\frac{1}{2}(As_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2HO\end{matrix}\right.)$	164	„	„	0,7884	„	„	484	26—57
$\frac{1}{2}(P_2O_5, Na_2O)$	102	„	„	0,8495	„	„	469	24—55

		5 aq.	10 aq.	25 aq.	5 aq.	10 aq.	25 aq.	
** $H_2O,C_4H_6O_3$	120	0,7320	0,8220	0,9157	153,7	246,6	522	21—52
$K_2O,C_4H_6O_3$	196,3	„	0,6391	0,7728	„	240,5	499,4	20—51
$PbO,C_4H_6O_3$	325	„	„	0,6824	„	„	529	18—51

(Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] **55**. 113.)

D. Gernez, Untersuchung über die *Verdampfung überhitzter Flüssigkeiten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 113.)

A. Kundt und **E. Warburg**, Ueber die *spec. Wärme des Quecksilbergases.* (Pogg. Ann. **157**. 353.)

W. Holtz, Die Bedeutung von *Drahtnetzen in der Elektricitätslehre.* (Pogg. Ann. **157**. 322.)

Arzberger, *Präcisionswage* mit einer Vorrichtung zum Umwechseln der Gewichte bei geschlossenem Wagekasten. (Pol. J. **219**. 402.)

J. C. Poggendorff, Ueber die *Celsius'sche Thermometerscala.* (Pogg. Ann. **157**. 352.)

W. de la Rue und **H. W. Müller**, Ueber eine aus 3240 Elementen bestehende *Chlorsilberbatterie*; Versuche mit derselben an *Geissler'schen Röhren.* (Pogg. Ann. **157**. 290. 294; C.-Bl. 1876. 1.)

H. Morton, Ein *Bunsen'scher Brenner ohne Rückschlag.* Die verhältnissmässige weite und kurze Brennerröhre ist in ihrer oberen Oeffnung auf etwa $^2/_3$ des Querschnittes verengt. (Pol. J. **219**. 408.)

3. Anorganische Chemie.

L. F. Nilson, Ueber die *Sulphüre des Arsens* und deren Verbindungen: 1. *Arsendisulphür*, As_2S_2. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 295.)

H. Bührig, Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des *didymfreien Cers.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 209.)

A. Terreil, Ueber die Zusammensetzung der *schwarzen Substanz*, welche man durch *Glühen von Ferrocyankalium* erhält. Diese Substanz betrachtet man gewöhnlich als ein Eisencarbür von der Formel FeC_2. Vf. hat indess gefunden, dass sie allerdings der Hauptsache nach aus Kohlenstoff und Eisen besteht, allein beide Elemente sind nicht ihrer ganzen Menge nach chemisch mit einander verbunden, sondern der Kohlenstoff ist zum grössten Theile frei und das darin vorkommende Eisencarbür enthält nicht mehr Kohlenstoff als das gewöhnliche Gusseisen, d. h. 3,65 p. c. Die Zusammensetzung ist:

Eisen in metall. Zustande	32,05	Kohlenstoff als Cyan	0,24
Eisen als Magneteisen	27,56	Kalium	0,81
Kohlenstoff nicht verbunden	27,46	Stickstoff	0,29
Kohlenstoff mit Eisen verbunden	1,17	Sauerstoff	10,50

(C. r. **82**. 455.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Untersuchung über die *Lösung von Gasen in Eisen, Stahl, Gusseisen und Mangan.* Die Resultate dieser schon vor mehreren Jahren ausgeführten Versuche, über welche auch bereits früher kurz berichtet worden ist (1873. 242), sind folgende: 1. Wenn Gusseisen in Berührung mit Kieselsäure und Silicaten geschmolzen wird, so entwickelt sich Kohlenoxyd, welches durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Kieselsäure auf den Kohlenstoff des Eisens entsteht. Unter diesen Umständen vermindert sich der Kohlenstoffgehalt und vermehrt sich der Siliciumgehalt des Eisens. 2. Das geschmolzene Eisen löst beträchtliche Mengen von Wasserstoff. Das Silicium vermindert die Lösungsfähigkeit für Wasserstoff bedeutend. Das Mangan dagegen erhöht dieselbe. 3. Das Kohlenoxyd ist in den verschiedenen Gusseisensorten weit weniger löslich als der Wasserstoff. Die Gegenwart von Mangan vermindert die Löslichkeit dieses Gases und kann sie selbst ganz aufheben. 4. Nach dem Erstarren hält das Gusseisen die Gase immer noch zurück und diese lassen sich durch Erhitzen des Metalles, jedoch nicht über 800°, austreiben; bei stärkerem Erhitzen reagiren die Gase auf das Metall. Der Wasserstoff ist in dem festen Gusseisen ebenso wie in dem flüssigen in grösseren Mengen vorhanden als das Kohlenoxyd. Er wird energischer zurückgehalten als letzteres. Die manganhaltigen Gusseisensorten halten mehr Wasserstoff zurück als die gewöhnlichen. 5. Der Stahl löst weit weniger Gas auf als das Gusseisen. Wasserstoff ist hier wie in letzterem in grösserem Verhältniss vorhanden als Kohlenoxyd und wird darin auch fester zurückgehalten. 6. Das weiche Eisen löst im Gegentheil mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff. 7. Die Bestimmung der Löslichkeit des Kohlenoxyds im Eisen oder Stahl kann durch Auflösen des Metalles in Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und im Vacuum geschehen. 8. Dass fein vertheiltes Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur u. besser noch beim Sieden das Wasser zersetzt, ist ebenfalls ein Resultat dieser Untersuchungen, doch ist darüber schon 1875. 322 ausführlich berichtet. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 155.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer, Zur *Valens und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes.* In dieser Abhandlung zeigt Vf., dass unsere Anschauungen von der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes insofern gewisse Modificationen erleiden müssen, als bestimmte, durch unsere üblichen

Formeln sehr gut ausdrückbare Verbindungen factisch durchaus nicht dargestellt werden können. Wir wissen, dass Kohlenstoffatome sich in einer bisher nicht begrenzten Zahl mit einander kettenförmig verbinden können. Es ist ferner erwiesen, dass die Kohlenstoffatome sich nicht nur mit einer, sondern mit zwei und drei Affinitäten festzuhalten im Stande sind. Weiter wissen wir, dass mit besonders grosser Leichtigkeit 6 Atome C sich zu einer geschlossenen Kette verbinden. Dagegen zeigen sich Schwierigkeiten in der Bildung von geschlossenen Ketten, die aus einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehen, und es fehlt vor Allem gänzlich die Verbindungsform dreier unter einander ringförmig verbundener Kohlenstoffatome. Das Fehlen derartiger Verbindungen kann ein zufälliges sein und es wäre alsdann für die Theorie kein Schluss daraus zu ziehen. Lässt es sich indessen erweisen, dass Verbindungen, die sich von dem Kern:

ableiten, überhaupt nicht fähig zu existiren sind, so würden aus dieser Thatsache Schlüsse auf die Natur des die Verbindung der Atome bewirkenden Princips gezogen werden können, die zwar vorderhand rein negirende wären, die aber seiner Zeit, ebenso wie die Nichtexistenz der Verbindung C=C, bei der Aufstellung einer physikalischen Hypothese über die Valenz berücksichtigt werden müssten und vielleicht als Prüfstein ihrer Brauchbarkeit benutzt werden könnten. Aus diesem Grunde stellt Vf. einige Thatsachen zusammen, welche es mehr als wahrscheinlich machen, dass derartige durch die üblichen Formeln gut ausdrückbare und sogar (nach Analogien zu schliessen) besonders beständig erscheinende Verbindungen wirklich nicht bestehen können u. daher mit den der Valenztheorie zu Grunde liegenden, noch unbekannten Principien im Widerspruch stehen müssen. (Ann. Chem. **180**. 192.)

A. Saytzeff u. **W. Sorokin**, Ueber *Diallylmethylcarbinol*, $(C_3H_5)_2(CH_3)H.CO$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Essigäther. Sdp. 157°. (Ber. Chem. Ges. **9**. 277.)

M. Schalfeef, Untersuchung der *Corotinsäure aus Bienenwachs*. Die nach der Methode von Brodie erhaltene Säure hatte die Zusammensetzung $C_{27}H_{54}O_2$ und alle Eigenschaften, die von ihm angegeben werden. Dennoch ist diese Substanz ein Gemenge mehrerer Säuren. Um dieselben zu trennen, wurde die Methode der partiellen Fällung durch die Bleisalze angewandt. Hierbei zerfällt die Brodie'sche Säure in eine ganze Reihe von Körpern, von denen bisher nur eine Säure in vollständig reinem Zustande erhalten ist. Diese Säure kann man auch durch Umkrystallisiren der Säure Brodie's aus Aether erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 91° (Brodie's Säure bei 78—79°). Die Zusammensetzung der neuen Säure entspricht der Formel $C_{24}H_{48}O_2$. Um diese Formel endgültig festzustellen, sollen noch andere Versuche unternommen werden. Ebenso will Vf. Wachs von verschiedenen Gegenden untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 278.)

J. Hertz, Der rohe *Schellack* und eine neue darin enthaltene *stickstoffreiche Säure*. Vf. erhielt ein Stück eines rohen Gummiharzes aus Mexico, Goma de Sonora genannt, welches als roher, noch nicht mit Wasser behandelter Schellack erkannt wurde. In der wässerigen Lösung desselben, welche schön roth gefärbt erschien und stark sauer reagirte, fand man neben dem Farbstoffe noch eine krystallisirbare Säure von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_2$. Dieselbe krystallisirt in weissen glänzenden Schuppen, die sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser lösen. In verdünntem Weingeist ist sie schwer löslich, in absolutem Alkohol, sowie in Aether vollkommen unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und etwas zusammenziehend. Mit Metalloxyden bildet sie Salze, von denen das Silber- und Natriumsalz krystallisirt erhalten wurden. Die Salze sind sämmtlich leicht löslich in Wasser, ihre wässerigen Lösungen reagiren neutral. Die Säure ist einbasisch. Beim Erhitzen mit Natronlauge entweicht kein Ammoniak, sondern erst beim Glühen mit Natronkalk. Die Säure schmilzt bei 195°; bei höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu sublimiren. Die Säure ist isomer mit dem Alanin, Sarkosin, Lactamid, und Urethan und Vf. nennt sie wegen ihrer nahen Stellung zum Sarkosin *Sarkosinsäure*. (Arch. Pharm. [3] **8**. 234.)

E. Reichardt bemerkt dazu in einer Nachschrift, das die *Sarkosinsäure* jedenfalls ein thierisches Excret ist, doppelt interessant dadurch, dass sie eine isomere Verbindung von den vier schon bekannten oben angeführten Körpern ist. Das Urethan leitet sich gewiss von der Carbaminsäure ab, da es bei der Behandlung mit Alkali Ammoniak und Aethyläther giebt. Die anderen nunmehr wieder 4 Isomeren stehen bestimmt nahe zur Milchsäure oder Fleischmilchsäure, welche ebenso gut Amide, wie Aminsäuren geben. Die für beide Milchsäuren möglichen derartigen Producte würden sein:

Milchsäure	Fleischmilchsäure
$CH_3—CH(OH)—COOH$	$CH_2(OH)—CH_2—COOH$
Amid (Lactamid)	Amid
$CH_3—(CH)(OH)—CO(H_2N)$	$CH_2(H_2N)—CH_2—CO(H_2N)$
Aminsäure (Alanin)	Aminsäure
$CH_3—CH(H_2N)—COOH$	$CH_2(H_2N)—CH_2—COOH.$

Weder Sarkosin, welches sonst weit eher die Eigenschaften eines Amides, als einer Aminsäure besitzt, noch Sarkosinsäure entsprechen in den weiteren Reactionen der Fleischmilchsäure, ersteres scheint sich vielmehr von der Aethylreihe abzuleiten; weitere Untersuchungen können jedoch hier erst entscheidenden Aufschluss versprechen. (Arch. Pharm. [3] **8**. 250.)

A. Lund, *Verwandlung des Rohrzuckers* beim Erwärmen seiner wässerigen Lösungen. Die wässerigen Lösungen des Rohrzuckers auf 100° und bei Gegenwart von Luft erhitzt geben Invertzucker. Erhitzt man die Zuckerlösungen bei Abschluss der Luft oder wenn die Luft vollkommen gereinigt ist, so findet im Verlauf von 24 Stunden keinerlei Veränderung Statt. Stickstoff und Sauerstoff verändern die Zuckerlösungen nicht, von Kohlensäure dagegen werden sie verändert, obgleich schwächer als von gewöhnlicher, ungereinigter Luft. Die Veränderung des Zuckers ist zwei Ursachen zuzuschreiben, der Kohlensäure der Luft und dann anderen noch nicht näher untersuchten Beimengungen der Luft. (Ber. Chem. Ges. **9**. 277.)

A. Sagumeni, Ueber die Einwirkung von *alkoholischem Kali auf Benzophenon*. Erhitzt man beide in zugeschmolzenen Röhren auf 160°, so erhält man *Diphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CH.HO$. Dasselbe kann auch erhalten werden, wenn man Benzophenon in alkoholischem Kali löst und die Lösung bei Ausschluss der Luft längere Zeit mit Zink kocht. Der Aether des Diphenylcarbinols, ($C_{26}H_{22}O$), wird erhalten durch Erhitzen des letzteren mit Schwefelsäure. Kochende Eisessiglösung des Diphenylcarbinols giebt mit conc. Salzsäure und Zink *Tetraphenyläthan*, $C_2H_2(C_6H_5)_4$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 276.)

V. Meyer u. **J. Tscherniak**, Ueber die *Bromderivate der Nitropropane*. (Ann. Chem. **180**. 112; C.-Bl. 1874. 402.)

Th. Morawski, Ueber die Einwirkung von *Chlor auf citrons. Natrium*. (Sitzungsb. d. Wien. Ak. d. W. **72**. 135; C.-Bl. 1875. 500.)

Lieben, *Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Aethers*. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. d. W. **71**. 715; C.-Bl. 1875. 307.)

V. Meyer und **J. Locher**, Ueber die *Einwirkung von Säuren auf nitrirte Fettkörper*. (Ann. Chem. **180**. 163; C.-Bl. 1875, 212.)

F. Wreden und **Snatowitsch**, *Reduction des Naphtalins mit Jodwasserstoff*. Hierbei erhielten die Vff. *Hexahydrocymol*, $C_{10}H_{20}$, das bei 155—160° siedet u. *Decahydronaphtalin*, $C_{10}H_{18}$, das bei 175—180° siedet. Berthelot, welcher dieselbe Reaction einer Untersuchung unterwarf (1868), fand für den ersten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, und sah den zweiten für Diäthylbenzol, $C_{10}H_{14}$, an. Wreden beschäftigt sich jetzt auch mit der Reduction des Benzols. (Ber. Chem. Ges. **9**. 278.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Velten, Ueber die physikalische Beschaffenheit des *pflanzlichen Protoplasma*. Vf. stellt sich die Frage, welcher Aggregatzustand dem ausgebildeten Protaplasma der Haarzellen, Blattzellen etc. zukommt. Das Festhalten einer Form und die gleichzeitige Beweglichkeit der Theilchen setzte voraus, dass mindestens zwei Körper von verschiedenem Aggregatzustande das Protoplasma zusammensetzen. Beweglichkeit u. Biegsamkeit eines Protoplasmafadens konnte in einem und demselben Momente nachgewiesen werden. Der Ausdruck, dass Plasma sei eine zähflüssige Masse, sei jedenfalls ungerechtfertigt. Es wird in verschiedener Weise begründet, dass in dem Protoplasma ein mehr oder weniger zusammenhängender Körper sich befinde, der den festen Aggregatzustand haben müsse, welch' letzterer mit dem flüssigen vertauscht werden könne. Die Ursache der Form ist nicht der Umstand, dass dichte Theile flüssige umhüllen, sondern es befinden sich feste und flüssige Theilchen in den kleinsten Raumtheilen neben einander. Um seine Aufstellungen zu sichern, wendet sich Vf. noch eingehend gegen den Gebrauch, den Aggregatzustand aus dem Verhalten von mehr oder weniger in abnormen Verhältnissen stehenden Plasma ableiten zu wollen. Es wird bei dieser Gelegenheit die Kugelbildung, das Hauptargument für die Ansicht der flüssigen Beschaffenheit des Plasma, eingehend besprochen, und vor Allem normale und abnormale Kugelbildungen unterschieden; die ersteren sprächen durchaus nicht für die zähflüssige Natur des Plasma, während die letzteren unzweideutig auf einen halbflüssigen Aggregatzustand des ganzen Körpers hinwiesen. Bei der normalen Kugelbildung wird nebenbei bemerkt, dass die weniger brechbare Hälfte des Sonnenspectrums einseitig angewandt eine eigene Art der Kugelbildung hervorrufe, dass somit Reinke und Sachs im Unrechte seien, über frühere diesbezügliche Arbeiten den Stab gebrochen zu haben. Das Protoplasma kann durch Reize in einen zähflüssigen Zustand übergehen; in diesem Falle müsse man annehmen, dass die festen, an einander gereihten Plasmamoleküle innerhalb eines Protoplasmaleibes die Eigenschaft haben durch geringe Veranlassungen theilweise oder vollständig sich zu isoliren. Die Aneinanderreihung könne nur dann wieder von Neuem eintreten, wenn die Umlagerung der Theilchen nicht einen gewissen Werth überschritten habe. (Wien. Anz. 1876. 47.)

M. Traube, *Darstellung reiner Alkoholhefe.* Es ist dem Vf. nach einer einfachen Methode, die er später ausführlicher darlegen wird, ebenfalls gelungen, eine reine Alkoholhefe darzustellen (vgl. Pasteur 1875. 185), die keine anderen Fermente, Bakterien, Milch- oder Essigsäurefermente enthält. Bringt man eine Spur solcher Hefe in reines Hefedecoct, das vorher durch Kochen von allen organischen Keimen befreit wurde, so erscheint nach einigen Tagen am Boden des Gefässes ein ziemlich reichlicher Niederschlag, der aus ganz reiner Hefe besteht. Da eine wässerige Hefeabkochung, wie Erhitzen mit alkalischer Kupferoxyd- und Indiglösung zeigte, keinen Traubenzucker enthält, so beweist diese Thatsache, dass die Vermehrung der Hefe weder an die Gährung, noch überhaupt an die Anwesenheit des Zuckers unbedingt geknüpft ist — ein Ergebniss, das auch mit des Vf's. früherer Behauptung, die Hefe könne sich schon allein von Eiweisstoffen ernähren (1874. 535 und 1875. 676), in Uebereinstimmung steht. Dieser Versuch gelingt mit gewöhnlicher, bakterienhaltiger Bierhefe nicht. Bringt man eine Spur davon in Hefeabsud, so vermehren sich nur die der Aussaat beigemengten Bakterien, die eine gleichzeitige Entwickelung der Hefezellen gänzlich verhindern und die Flüssigkeit in intensive, durch starke Trübung charakterisirte Fäulniss überführen. Durch Aussäen in reinem (zuckerfreien) Hefeabsud kann man sonach fast noch sicherer, als durch das Mikroskop, feststellen, ob eine Hefe absolut frei von Bakterien ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 183.)

A. Moriggia u. **A. Battistini**, Ueber *giftige Substanzen in den Extracten menschlicher Leichen.* (Gazz. Chim. **5**. 472; Ber. Chem. Ges. **9**. 197.)

A. Moriggia u. **G. Ossi**, *Giftigkeit des Amygdalins.* Die Vff. haben beobachtet, dass das Amygdalin auch ohne Gegenwart von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern, wirken kann. Die Umwandlung des Amygdalins finde im Dünndarm und Blinddarm Statt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 198.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Ramsay, Ueber *wismuthhaltige Pyrite.* (Journ. Chem. Soc. [2] **14**. 153; C.-Bl. 1876. 71.)

H. Laspeyres, Ueber die chemische *Constitution der Braunsteine*, ein Beitrag zur Kenntniss der *Werthigkeit des Mangans.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 176.)

H. Laspeyres, Ueber die *Constitution der aluminiumhaltigen Braunsteine.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 215.)

F. Sandberger, Ueber *merkwürdige Quecksilbererze* aus Mexico. Vf. erhielt vor Kurzem einige Handstücke von einem Quecksilbererzgange in der Nähe von Huitzuco in der Provinz Guerrero, welche sich bei näherer Untersuchung als eine vollständige Reihe von frischem Antimonglanz bis zu Pseudomorphosen von Zinnober nach diesem Minerale darstellten, die nur noch Spuren von Antimon enthalten. Der grossblätterig-strahlige oder stängelige Antimonglanz sitzt in einer sehr harten, aus bräunlichem dichten Quarze bestehenden Gangart und geht nur hier und da an den Rändern in schwach fettglänzenden, aber harten (H. 5,5) gelben Stiblith über; beide Mineralien enthalten keine Spur Quecksilber. In einem weiteren Stadium der Veränderung aber erscheinen die Krystalle gänzlich in Stiblith umgewandelt u. zugleich ganz oder theilweise mit mattschwarzem amorphen Schwefelquecksilber oder Quecksilbermohr (Metacinnabarit Moore) imprägnirt, so dass man auf den ersten Blick die meisten für Pseudomorphosen dieses Minerals nach Antimonglanz halten möchte. Allein ihr specifisches Gewicht beträgt nur 5,39 bei 18° C. und ihr Löthrohrverhalten lässt sofort erkennen, dass sie nur Gemenge von wenig Metacinnabarit mit sehr viel Stiblith sind, dessen Härte (5,5) sie ausserdem beibehalten haben. Glüht man einen solchen mattschwarzen Splitter einen Augenblick vor dem Löthrohre in der Platinpincette, so wird er unter kaum merkbarer Volumverminderung rein weiss und bleibt unschmelzbar, auf der Kohle giebt er nur schwache Schwefelreactionen, aber im Glührörchen mit geschmolzener Soda gemischt natürlich etwas mehr Quecksilber. (Entsprechend der Zusammensetzung des Metacinnabarits = Hg 85,89, S. 13,84.) Ein weiteres Stadium der Umwandlung ist der Uebergang dieser schwarzen stängeligen Massen in Zinnober, welger von den Blätterdurchgängen aus beginnt und allmälig immer tiefer eindringt. Vf. hat Stücke, welche zu $^1/_3$, $^2/_3$ und solche, die vermuthlich zu $^9/_{10}$ in Zinnober umgewandelt sind, erstere noch hart und vorwiegend schwarz oder roth gefleckt, letztere intensiv cochenillroth, erdig und brüchig. Doch geht auch bei diesen die Spaltbarkeit des Antimonglanzes nicht verloren und selbst die gewöhnlichen Flächen ∞ P (und seltener auch P) sind an den am besten erhaltenen Krystallen noch deutlich zu erkennen. Auch zeigen Löthrohrversuche, dass immer noch kleine Mengen von Antimon vorhanden sind. Diese, möchte man sagen, hartnäckige Erhaltung der Form des ursprünglichen Minerals ist um so merkwürdiger, als dasselbe drei Umwandlungen durchzumachen hatte, ehe es zu Zinnober wurde, die Oxydation zu Stiblith, die Imprägnirung und mitunter fast vollständige Verdrängung durch Metacinnabarit und endlich die Umwandlung des letzteren in den allotropen Zinnober. Es ist schwierig, sich von dem Verlaufe dieses Processes ein klares Bild zu machen, doch möchte Vf. nicht unterlassen, die Anhaltspunkte hervorzuheben, welche sich für eine sach-

gemässe Erklärung darzubieten scheinen. Ueberall, wo man an den Stücken die Imprägnation des Stibliths mit amorphem Schwefelquecksilber und Zinnober bemerkt und nur dann, sieht man auch späthigen Gyps in bedeutender Quantität auf Klüften und Blätterdurchgängen in die Stängel eindringen, als ob sein Vorkommen mit dem des Schwefelquecksilbers im engsten Zusammenhange stände. Denkt man sich, dass dieser Gyps ursprünglich Schwefelcalcium gewesen sei u. dieses gelöstes Schwefelquecksilber enthalten und in die Pseudomorphosen eingeführt habe, so wäre ein erster Schritt zur Lösung des Räthsels gethan. Dass sich Schwefelcalcium bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu unterschwefligsaurem Kalke und schliesslich zu Gyps oxydirt, Schwefelquecksilber aber unverändert bleibt, ist eine bekannte Thatsache. Freilich ist noch nicht auf experimentellem Wege bewiesen, dass Schwefelcalcium Schwefelquecksilber aufzulösen vermag, allein das so nahe stehende Schwefelbarium besitzt diese Eigenschaft, wie Fleck (Journ. f. prakt. Chem. 1866. 247) und Wagner (Jahresbericht über die Fortschr. d. techn. Chem. 1865. 214) nachgewiesen haben und Vf. sich an von Letzterem dargestellten Präparaten selbst überzeugen konnte. Sie steht höchst wahrscheinlich auch dem ersteren Sulphide zu. Der Erklärung der Umwandlung des Metacinnabarits in Zinnober stehen dann keine besonderen Schwierigkeiten mehr im Wege, da auch diese von Fleck und Hausamman constatirt ist. Man sieht, hier liegen sehr interessante Fragen für Experimente vor, welche Vf. im Augenblick nicht ausführen konnte, aber Chemikern dringend zur Beachtung empfiehlt. (N. Rep. f. Pharm. **25**. 107.)

P. Claesson, *Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure.* Vf. hat in Lund 31 Kohlensäurebestimmungen in der Luft vorgenommen. Die Luft wurde erst durch Baumwolle und Chlorcalcium geleitet, darnach durch zwei gewogene Röhren, die eine mit festem Barythydrat, die andere mit Chlorcalcium gefüllt, und zuletzt durch Barythydratlösung. Jedesmal wurden 50 Lit. Luft in 5 Stunden mittels eines Aspirators durchgeleitet. In der Barythydratlösung hatte sich nur eine kaum wägbare Menge kohlens. Barium gebildet, obgleich im Ganzen 1550 Lit. Luft durchgeleitet waren. Im Mittel erhielt man 2,79 Vol. Luft; das Maximum betrug 3,27 Vol., das Minimum 2,37 Vol. Dieses Resultat stimmt beinahe ganz mit den Beobachtungen, welche nach Pettenkofer's Methode von Schulze in Rostock gemacht worden sind. Derselbe erhielt im Mittel von mehr als 1600 Bestimmungen 2,92 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. (Ber. Chem. Ges. **9**. 176.)

7. Analytische Chemie.

H. Laspeyres, Ueber die *quantitative Bestimmung des Wassers.* 2. Theil (vgl. 1875. 136). (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 347.)

P. Claesson, *Barythydrat*, in geeigneter Weise präparirt, zu allen Zwecken der *Kohlensäureabsorption* anwendbar. Das Barythydrat wird gelinde erhitzt, bis eine trockene Masse daraus geworden ist; doch darf man die Hitze nicht bis zum Schmelzen steigern. Man zerschlägt die Masse in bohnengrosse Stücke, welche auf Filtrirpapier gelegt werden, und befeuchtet jedes Stück mit soviel Wasser, bis das Fliesspapier eben durchnässt ist. Die Stücke werden dann ganz locker in Röhren gelegt, doch dürfen dieselben nicht zu eng sein, damit nicht durch das feine trockene Pulver, in welches sich das Barythydrat durch Kohlensäureabsorption verwandelt, Verstopfung eintritt. Vor und hinter der Barytschicht bringt man etwas Chlorcalcium an, welches man durch Baumwolle von dem Barythydrate trennt; dieses dient dazu, das bei der Kohlensäureabsorption frei gemachte Wasser zu binden. Vf. bedient sich solcher Röhren, von denen jede 40—60 Grm. wiegt, zur Absorption der Kohlensäure bei organischen Analysen und hat auch schon verschiedene Bestimmungen der Kohlensäure in der Luft damit ausgeführt. Die Absorption erfolgt sehr rasch und vollständig. (Ber. Chem. Ges. **9**. 174.)

D. Dupré, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes als Gas.* Um einige Unbequemlichkeiten der Dumas'schen Methode, welche Vf. namhaft macht, zu beseitigen, hat er den Verbrennungs- und Auffangungsapparat in etwas modificirt. Mittels einer Kohlensäureentwickelungsvorrichtung wird die Luft aus dem ganzen Apparate getrieben. Die Verbrennungsröhre ist ähnlich wie bei den Kohlenstoffbestimmungen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer beschickt, u. ausserdem hat der Apparat noch eine Vorrichtung zur Auffangung des Gases, die sich ohne Zeichnung nicht gut beschreiben lässt und auf welche daher nur zu verweisen ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 244.)

Frankland, Ueber *Analysen von Trinkwasser.* (Chem. N. **33**. 252.)

F. Selmi, Verfahren zur *Erkennung geringer Mengen freier Phosphorsäure* in Vergiftungsfällen. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit auf einen ringförmig gebogenen Platindraht in eine farblos brennende Wasserstoffflamme nahe der Ausströmungsspitze, worauf sogleich die grüne Phosphorflamme auftreten soll. Phosphate der alkoholischen Erden und der Metalle geben die Reaction nach Befeuchtung mit Schwefelsäure; dagegen wird sie durch die Anwesenheit von Natronsalzen verhindert. (Gazz. Chim. **6**. 34; Ber. **9**. 344.)

V. Goldschmidt, *Unterscheidung von Chlor-, Brom- u. Jodsilber* durch Schwefelwismuth vor dem Löthrohre. Zur Unterscheidung der beiden ersteren dieser in der Natur vorkommenden Verbindungen vor dem Löthrohre ist bis jetzt keine vollkommen sichere Reaction angegeben. Denn das Verhalten der durch Schmelzung mit saurem schwefels. Kali entstandenen Perle ist doch kein sicheres Kennzeichen. Auch die Flammenreaction mit Kupferoxyd trennt nur AgJ von den übrigen. Der Nachweis von Wismuth durch Jodkalium und Schwefel sowohl auf Kohle als in der offenen Glasröhre ist bekannt. Umgekehrt lässt sich nicht nur Jod, sondern auch Brom und Chlor durch Wismuth u. Schwefel nachweisen. Am besten wendet man dazu gepulvertes Schwefelwismuth an, das man sich leicht durch Schmelzen von gediegenem Wismuth mit Schwefelblumen herstellt. Man legt ein Stückchen des Haloidsilbers in eine Vertiefung der Holzkohle, darauf ein kleines Löffelchen voll Schwefelwismuth und behandelt mit der Löthrohrflamme. Jodsilber giebt den bekannten prächtig rothen, Bromsilber einen intensiv gelben und Chlorsilber einen weissen Beschlag von resp. Jod-, Brom-, Chlorwismuth. Diese Beschläge sind sehr flüchtig und liegen weit von der Probe weg. Näher der Probe bildet sich ein Beschlag von Wismuthoxyd u. schwefelsaurem Wismuthoxyd, der manchmal durch Rothfärbung an einigen Stellen die Gegenwart des Silbers gleichzeitig verräth. Ebenso gut gelingt der Nachweis in der an beiden Enden offenen Glasröhre. Man bringt ein Stückchen des Haloidsalzes hinein, bedeckt mit Schwefelwismuth und erhitzt über der Spirituslampe allmälig. Die Masse schmilzt leicht und giebt unter starker Rauchentwickelung den rothen Beschlag von Jodwismuth, den gelben von Brom- und den weissen von Chlorwismuth. Diese Beschläge legen sich rund um die Glasröhre. Schwefelwismuth allein giebt auch einen schwachen weissen Beschlag von schwefelsaurem Wismuthoxyd, der sich am Boden der Röhre hinzieht und mit dem Chlorwismuth nicht verwechselt werden kann. Letzteres Verfahren hat den Vortheil, dass es gleichzeitige Gegenwart von Chlor und Brom erkennen, sowie auch, dass es sich auf die betreffenden Alkaliverbindungen anwenden lässt. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 106.)

F. Selmi, *Nachweis des Atropins* in Vergiftungsfällen. Vf. hat die Zersetzung des Atropins, welche dasselbe in Berührung mit zersetzenden thierischen Substanzen erleidet, näher studirt. Die Zersetzungsproducte sind verschieden, je nachdem sie sich in sauren od. in ammoniakalischen Massen bilden und die Zersetzung mittels Baryt (dessen Selmi sich bei der ihm eigenthümlichen Abscheidungsmethode bedient) ist verschieden von der durch Ammoniak bewirkten. Es gelang nicht, kleinere Mengen von Atropin mit seinen charakteristischen Reactionen abzusondern, noch mit jodirter Jodwasserstoffsäure oder mit Pikrinsäure krystallinische Producte zu erhalten. Nichtsdestoweniger lasse sich das Atropin an dem bei dem Verdampfen an der Luft auftretenden Geruche nach Weissdornblüthen erkennen, welcher Geruch bei Sauerstoffabschluss nicht auftritt. Das intensiv bittere Aetherextract bewirkt Vergiftungserscheinungen, von Erweiterung der Pupille begleitet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 347.)

Untersuchung über die Bildung der Alkohole und über die Aetherification,

von

Berthelot.

I. *Gewöhnlicher Alkohol.*

Die Wärme, welche bei der Vereinigung von Aethylen und Wasser zu Alkohol entwickelt wird, berechnet sich aus der Entstehung der Isäthionsäure durch Aethylen (S. 190) und durch Alkohol (S. 206); Vf. hat gefunden:

$C_4H_4 + 2SO_4H$ verdünnt $= C_4H_6O_2.S_2O_6$ verd. $+ H_2O_2$ flüss. entw.	+16,0
$C_4H_6O_2$ rein $+ 2SO_4H$ verd. $= C_4H_6O_2.S_2O_6$ verd. $+ H_2O_2$ flüssig	—0,9

was für die Bildung des Alkoholes Folgendes ergiebt:

C_4H_4 Gas + H_2O_2 flüssig = $C_4H_6O_2$ flüssig . . +16.9
C_4H_4 Gas + H_2O_2 flüssig = $C_4H_6O_2$ Gas . . + 7,1
C_4H_4 Gas + H_2O_2 Gas = $C_4H_6O_2$ flüssig . . +26,5
C_4H_4 Gas + H_2O_2 Gas = $C_4H_6O_2$ Gas (bei 100°) +16,5, bei 200°+16,9
C_4H_4 flüss. + H_2O_2 flüss. = $C_4H_6O_2$ flüssig . . —10 bis —11 *.

Also entwickelt auch die Bildung von Alkohol aus Aethylen und Wasser Wärme; dieselbe übersteigt sogar um 4—6 Cal. diejenige, welche bei der directen Vereinigung der Jodwasserstoffsäure mit Amylen entwickelt wird (S. 186). Vf. hat diese Wärmeentwickelung bei der Entstehung der Alkohole durch Vergleichung der Verbrennungswärme des Aethylens und des Alkohols schon früher als wahrscheinlich erachtet (Ann. Chim. Phys. [4] 6. 391); die berechnete Wärme war +13,0 anstatt +16,9. Allein die Zahl verdiente wenig Vertrauen, weil sie die Differenz zwischen zwei 20 Mal so grossen Zahlen war, welche auch nach anderen Beobachtern differirten **.

Untersuchen wir nun die Synthese des Alkohols. Zuvörderst giebt:

C_4H_4 Gas + $S_2O_8H_2$ rein + Wasser = $C_4H_4(S_2O_8H_2)$ verdünnt +31,6
C_4H_4 Gas + $S_2O_8H_2$ verd. = $C_4H_4(S_2O_8H_2)$ Aethylschwefels. verd. +14,7

Die Zahl, welche der conc. Aethylschwefels. entsprechen würde, steht zwischen diesen beiden, da die Verdünnungswärme einer solchen Säure kleiner sein muss als die für reine Schwefelsäure.

Die zweite Phase der Alkoholsynthese giebt

$C_4H_4(S_2O_8H_2)$ verd. + H_2O_2 = $C_4H_6O_2$ verd. + $2SO_4H$ verd. +4,7.

Man sieht, dass die Synthese des verdünnten Alkohols aus Aethylen und Wasser durch eine Reihe exothermischer Reactionen von Statten geht; sie entwickelt 14,7 +4,7 = 19,4, eine Zahl, von der man +2,5 subtrahiren muss, um zum reinen Alkohol zu kommen, was + 16,9 giebt.

Prüfen wir nun die umgekehrten Reactionen. Die Entstehung der verdünnten Aethylschwefelsäure aus Alkohol giebt:

$C_4H_6O_2$ rein + $S_2O_8H_2$ rein + Wasser = $C_4H_4(S_2O_8H_2)$ verdünnt +14,7

Die der conc. Aethylschwefelsäure muss nun die Verdünnungswärme dieser Säure weniger entwickeln; dieselbe ist unbekannt, allein sie darf wohl nach Analogien nicht höher als 7—8 geschätzt werden; denn die Reaction der Composanten unter äquivalenten Verhältnissen, $S_2O_8H_2$ + $C_4H_6O_2$, entwickelt + 7,7 Cal. Diese Zahl entspricht nur einer Verbindung von 0,52 Aeq. Alkohol ($C_4H_6O_2$ = 46 Grm.) unter den Versuchsbedingungen, indem ungefähr die Hälfte Alkohol und die Hälfte Schwefelsäure mit dem Wasser und der gebildeten Aethylschwefelsäure gemischt bleiben. Die Entstehung der conc. Aethylschwefelsäure aus Alkohol muss daher als exothermisch betrachtet werden. Allein die Reaction ist nicht vollständig, weil das entstandene Wasser in umgekehrter Wirkung die Aethylschwefelsäure unter Regeneration von Alkohol und Schwefelsäure zersetzt. Zwischen diesen beiden umgekehrten Reactionen muss sich ein gewisses Gleichgewicht herstellen, entsprechend dem Zustande, welchen Vf. als charakteristisch für die Aetherification dargethan hat. Nun aber ist es beachtenswerth, dass die Existenz dieser beiden entgegengesetzten Reactionen und das Gleichgewicht, welches sie charakterisirt, einer Umkehrung des thermischen Zeichens mit der Verdünnung entspricht, insofern die Bildung derselben

---

* Nach der latenten Wärme von $C_{10}H_{10}$.

** Folgendes sind die Resultate auf Aequivalente reducirt:

Dulong	336,8—317,8	=19,0
Favre und Silbermann	332,0—330,5	= 1,5
Andrews	334,5—315	19,5
	Mittel	13,0

Säure in verdünntem Zustande durch gelösten Alkohol und verdünnte Schwefelsäure —4,7 Cal. absorbirt (S. 203). Dieselben Thatsachen finden sich auch bei der Aetherification der übrigen Säuren.

Es kommt bei diesen chemischen Reactionen fast immer vor, dass die Umkehrung des thermischen Zeichens durch Verdünnung mit diesem Gleichgewichtsphänomen coincidirt. Wenn man genau die verschiedenen Hydrate und Alkoholate kennen würde, welche die Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure bilden, sowie auch die Wärmetönung bei der Bildung eines jeden dieser Körper und ihren eigenthümlichen Zustand der Dissociation unter den Versuchsbedingungen, so ist es wahrscheinlich, dass man a priori (Ann. Chim. Phys. [5] 4. 68) ein vollständiges und methodisches Bild dieser Aetherificationsgleichgewichte entwickeln könnte, indem man sich dabei auf das dritte allgemeine Princip der Thermochemie (Princip der Maximalarbeit) stützte.

Die Umwandlung der conc. Aethylschwefelsäure in Aethylen und Schwefels., $C_4H_4(S_2O_8H_2) = C_4H_4 + S_2O_8H_2$, ist im Gegentheile eine endothermische Reaction wie die meisten pyrogenen Zersetzungen. Sie absorbirt eine unbekannte Wärmemenge, welche sich indess nothwendig zwischen —14,7 und —31,6 (s. o.) halten muss, d. h. eine fremde Energie, welche dem Acte der Erhitzung entlehnt wird. Die umgekehrte Reaction ist wie die meisten pyrogenen Reactionen durch die Dissociationsphänomene begleitet, welche wir durch Deville kennen. Mit anderen Worten: Es existirt ein Temperaturintervall, innerhalb dessen das Aethylen sich mit conc. Schwefelsäure verbindet, während die Aethylschwefelsäure (selbst gemischt mit einem Ueberschusse der letzteren) sich in Aethylen und Schwefelsäure dissociirt.

Bei der Darstellung des Aethylens hat man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, d. h. es intervenirt hierbei das Wasser, einestheils, um das Gleichgewicht, welches der Opposition zwischen der Aethylschwefelsäure und der mit Alkohol gemischten Schwefelsäure entspricht, und andererseits eine zweite Reihe von Gleichgewichten zu bestimmen, bei welchen der gewöhnliche Aether ins Spiel tritt.

II. *Gewöhnlicher Aether*: $C_4H_4(C_4H_6O_2)$.

Vf. hat zunächst die Wärmetönung bei der Umwandlung des Aethers in Isäthions. gemessen. Von hier aus ist es leicht, vom Aethylen zum Alkohol überzugehen. Der Gang der Operation ist derselbe, welcher wiederholt schon beschrieben ist, namentlich für das Benzol und für den Alkohol. Die unmittelbare Reaction des Aethers auf einen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure entwickelt im Mittel +30,0 Cal. für $C_8H_{10}O_2$ (74 Grm.); aber diese Menge variirt je nach den Bedingungen. Nach der Verdünnung und nachdem alle Rechnungen gemacht sind, hat man:
$C_4H_4(C_4H_6O_2) + 2S_2O_8H_2$ verd. $= 2(C_4H_6O_2S_2O_6)$ Isäthions. verd. —1,05×2, ein Werth, welcher kaum von dem doppelten der Zahl —0,9 für Alkohol, $C_4H_6O_2$, differirt:

$C_4H_4(C_4H_6O_2)$ flüss. $+ 2S_2O_8H_2$ rein $= 2(C_4H_6O_2.S_2O_6)$ verd. $+ H_2O_2$ flüss.: +15,8×2
$C_4H_4(C_4H_6O_2)$ Gas* $+ 2S_2O_6H_2$ rein $= 2(C_4H_6O_2.S_2O_6)$ „ $+ H_2O_2$ „ +19,2×2
$C_4H_4(C_4H_6O_2)$ flüs. $+ 2S_2O_6$ fest $+$ Wasser $= 2(C_4H_6O_2.S_2O_6)$ vd. $+ H_2O_2$ fl. +36,2×2
$C_4H_4(C_4H_6O_2)$ Gas $+ 2S_2O_6$ fest $+$ Wasser $= 2(C_4H_6O_2.S_2O_6)$ vd. $+ H_2O_2$ fl. +39,6×2

Der vorletzte Werth weicht von den für 1 Mol. Benzol (+34,7) u. Alkohol (+36,4) gefundenen Zahlen wenig ab.

Von diesen Zahlen gelangt man zur Bildung der Aethylschwefelsäure, indem man von den drei ersteren —1,3×2 Cal. abzieht; dies giebt für den reinen Aether und die verdünnte Schwefelsäure —2,35×2; reiner Aether und conc. Schwefelsäure und dann Wasser würden unter Bildung von verdünnter Aethylschwefelsäure +14,5

*Die Verdampfung von $C_4H_4(C_4H_6O_2)$ absorbirt —6,73 nach Regnault.

geben. Man weiss übrigens, dass der reine Aether sich in conc. Schwefelsäure löst, nicht ohne Wärme zu entwickeln: dann verwandelt sich die Lösung langsam in Aethylschwefelsäure. Endlich würde die Umwandlung des in Wasser u. verdünnter Schwefelsäure gelösten Aethers in Aethylschwefelsäure absorbiren: $-5{,}3\times 2$, eine Zahl, die sehr nahe an $-4{,}7$, welche dem gelösten Alkohol entspricht, steht. Man erhält diese Zahl für Aether nach der Verdünnungswärme, welche grösser ist als für jede andere neutrale Substanz:

$C_4H_4(C_4H_6O_2)$ rein + 200 Thle. Wasser bei 13° entw.: +5,94; bei 6°: +5,83; ein Werth, der vergleichbar ist mit der Lösungswärme des Kohlensäuregases (+5,6 für C_2O_4), der schwefligen Säure (+7,7 für S_2O_4), des Schwefelwasserstoffes (+4,7 für H_2S_2) etc. Die Lösung des gasförmigen Aethers giebt +12,6, die des gasförmigen Alkohols +12,4.

Für die *Bildung von Aether aus Alkohol* fand Vf. durch Rechnung:

$2\,C_4H_6O_2$ rein flüss.	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ flüss. $+ H_2O_2$ flüss. . .	−0,3
$2\,C_4H_6O_2$ gelöst	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ gelöst $+ H_2O_2$ gelöst . .	+0,5
$2\,C_4H_6O_2$ Gas	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ Gas $+ H_2O_2$ Gas . .	+3,0.

Also giebt die Metamorphose des Alkohols in Aether zu einer negativen thermischen Erscheinung Veranlassung. Im gasförmigen Zustande würde dagegen eine geringe Wärmeentwickelung stattfinden, welche indess schon durch die geringste Veränderung der Versuchsbedingungen umgekehrt wird. Man erklärt sich hieraus die Möglichkeit der verschiedenen Gleichgewichte, welche bei der Bildung des Aethers zwischen Alkohol und Schwefelsäurehydrat, $S_2O_8H_2 + H_2O_2$, bei der Darstellung im Grossen eintreten können. Vf. hat anderweit die Bedingungen dieser Gleichgewichtszustände, bei welchen sich 5 Composanten (Alkohol, Aether, Wasser, Schwefelsäure u. Aethylschwefelsäure) betheiligen und 4 Reactionen Statt finden, entwickelt (Ann. Chim. Phys. [4] 18. 135).

Bildung des Aethers aus Aethylen:

$2\,C_4H_4 + H_2O_2$ flüss.	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ flüss. . . . . +33,0
$2\,C_4H_4 + H_2O_2$ Gas	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ Gas . . . . +36,5
$C_4H_4 + C_4H_6O_2$ flüss.	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ flüss. . . . . +16,1
$C_4H_4 + C_4H_6O_2$ Gas	$= C_4H_4(C_4H_6O_2)$ Gas . . . . +19,4

Vf. hat den Wunsch gehegt, diese Versuche auch auf andere Aether, besonders auf den Methyläther ausdehnen zu können Dieses Gas wird leicht durch rauchende Schwefelsäure absorbirt unter Entwickelung einer Wärmemenge, die nahe +20 Cal (für 46 Grm. Aether) beträgt, im Uebrigen aber nach den relativen Mengen der einwirkenden Körper etwas veränderlich ist: der Aether giebt aber unter diesen Bedingungen keine gepaarte Säure: wenn man Wasser hinzufügt, entwickelt sich das Gas wieder unter lebhaftem Aufbrausen.

III. *Isopropylalkohol.*

Die Untersuchung der thermischen Vorgänge bei der Bildung dieses Alkoholes ist sehr wichtig, weil er der Typus der secundären Alkohole ist. Sie hat besondere Schwierigkeiten dargeboten und die Resultate sind daher nur unvollkommene. Vf. hat die Reaction studirt, indem er Propylen durch Schwefelsäuremonohydrat (gewogen) innerhalb des Calorimeters absorbiren liess. Das Gewicht des absorbirten Propylens wurde durch directe Wägung der Absorptionsröhren bestimmt. Die in der ersten Phase entwickelte Wärme Q_1 variirt ein wenig mit den relativen Mengen: bei grossem Ueberschusse von Säure fand man +17,0 für C_6H_6. Es wurde darauf die Röhre in dem Calorimeter zerbrochen und die neue Wärmemenge Q_2, welche dabei entwickelt wird, gemessen. Wenn Q die Wärme ist, welche durch Auflösung von reiner Schwefelsäure entwickelt wird, so ist $Q_1 + Q_2 - Q$ die Wärme, welche bei

der Umwandlung des angewandten Gewichtes Propylen auftritt, vorausgesetzt, dass man auf verdünnte Schwefelsäure reagirt hat. Man fand

für C_6H_6 = 42 Grm. : +14,92 und +14,69; im Mittel +14,80.

Aber diese Wärmemenge entspricht nicht einer einfachen Reaction; denn ein Theil des Propylens wird zuletzt immer in ölige polymere Producte umgewandelt, welche an der Oberfläche des Wassers schwimmen; man muss annehmen, dass der Rest des Propylens in dem Zustande von verdünnter Isopropylschwefelsäure bleibt. In der That zeigt der Versuch, dass eine rasche Destillation bei möglichst niedriger Temperatur nur Spuren von Isopropylalkoholdämpfen giebt. (Vgl. übrigens S. 203 u. über die Stabilität der Aethylschwefelsäure.) Unter dieser Voraussetzung giebt die Bestimmung der freien Schwefelsäure nach beendigtem Versuche, verglichen mit der angewandten Gesammtmenge, das Gewicht der neutralisirten Säure, welches proportional dem des in Isopropylschwefelsäure umgewandelten Propylens ist.

Propylen, umgewandelt in Aethersäure,	auf 100 Thle.	65 und 71
„ „ „ Polymere	„	35 und 29

Zur annähernden Controle wurden die polymeren Producte so viel wie möglich gesammelt und gewogen; ihr Gewicht entsprach nahezu $^1/_3$ des angewandten Propylens. Diese, wenn gleich rohe Verification kann doch zur Stütze der obigen Bestimmung dienen.

Um die Rechnung zu vervollkommnen, müsste man nun die bei der Polymerisation des Aethylens entwickelte Wärme kennen. In Ermangelung dieser Angaben, welche man auch nicht leicht erhalten wird, hat Vf. die Wärmemenge angenommen, welche bei der Polymerisation des Amylens (S. 191) entwickelt wird, nämlich +11,15 für $C_{10}H_{10}$. Dann hat man:

$C_6H_6 + 2SO_4H$ verd. = $C_6H_6(S_2O_8H_2)$ verdünnt	+16,7
$C_6H_6 + H_2O_2$ flüssig = $C_5H_8O_2$ Isopropylalkohol	+16,5,

ein Werth, welcher sehr nahe an +16,9 (Hydratation des Aethylens) steht.

Man sieht hieraus, dass die Fixation der Elemente des Wassers auf Aethylen u. Propylen sehr wenig abweichende Wärmemengen entwickelt. Die Verschiedenartigkeit der Constitution dieser beiden Alkohole — der eine primär, der andere secundär — entspricht daher nur einer wenig bedeutenden Moleculararbeit, was man übrigens für so feine Isomerien voraussehen konnte. Vf. hat nachgewiesen, dass dasselbe auch für die beiden Isomeren, die Aethylschwefelsäure und die Isäthionsäure, ferner für Traubensäure und die activen Weinsäuren, und endlich für den oktaëdrischen und unlöslichen Schwefel gilt (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 468). Die Umwandlung des Isopropylalkohols in normalen Alkohol kann in Ermangelung directer Transformationsmethoden durch Induction berechnet werden. Denn die Verbrennungswärme des normalen Isopropylalkoholes würde, nach der Differenz zwischen Methyl- und Aethylalkohol zu schliessen, 476 sein (oder 481 nach der Curve von Favre und Silbermann). Nun aber absorbiren bei der Reaction C_6 (Diamant) + H_6 = C_6H_6 (Gas)—3,5 (nach der Bildungswärme von C_4H_4 und $C_{10}H_{10}$ Gas), und bei der Reaction C_6H_6 Gas + H_2O_2 flüssig = $C_6H_8O_2$ flüssig werden + 16,5 Cal. entwickelt; es folgt also für die Verbrennungswärme des Isopropylalkoholes +476, welcher Werth sich von dem des normalen Alkoholes nicht unterscheidet. Die Metamorphose eines solchen Alkoholes in sein Isomeres entwickelt daher nur sehr wenig Wärme. (C. r. **82**. 293.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Sacc's vermeintliches Alkoholferment im Hopfen, von F. Soxhlet. Vf. hat Versuche angestellt, um die von Sacc (S. 40) mitgetheilten Beobachtungen über amerikanische Brodbäckerei auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Von vornherein war es ihm unwahrscheinlich, dass in dem Hopfen ein Alkoholferment sei, welches, noch energischer wirkend wie die Bierhefe, seine Wirksamkeit in der Siedehitze nicht verliere. Der Versuch lässt sich vollständig beweiskräftig in der Weise durchführen, dass man eine gährungsfähige Zuckerlösung mit Hopfenabsud versetzt, kurze Zeit kocht, um die organisirten Alkoholfermente zu tödten und das Hinzutreten neuer Hefenkeime dadurch verhindert, dass man die während des Erkaltens in das Gährgefäss eintretende Luft, wie es Pasteur gethan, durch eine Baumwollenschichte filtrirt. Die gährungsfähige Flüssigkeit enthält dann nur das noch wirksame Hopfenferment, aber kein organisirtes Ferment mehr, das Alkoholgährung erregen könnte.

Eine derartige Versuchsanordnung wäre nicht am Platze, wenn das Alkoholferment des Hopfens nicht die Eigenschaft hätte, der Siedehitze zu widerstehen, eine Eigenschaft, die es mit keinem der bis jetzt bekannten sogen. chemischen oder nicht organisirten Fermente gemein hat. Auf jeden Fall musste das Hopfenferment als dieser Gruppe angehörig betrachtet werden. Bei den genannten wäre es noch eher zulässig, eine Ausnahme in ihrem allgemein giltigen Verhalten zur Siedehitze gelten zu lassen, als dass, einem Fundamentalsatz der Biologie entgegen, angenommen werden könnte, das Ferment gehöre der Gruppe der organisirten an, werde aber durch Siedehitze nicht getödtet.

Als Gährungsflüssigkeit diente in des Vf's. Versuche ein gehopfter Malzauszug, den er bereitete, indem er 16 Grm. Hopfen (ungeschwefelt, letzter Ernte) mit 2 Lit. Wasser auskochte, die Abkochung durchseihte und letztere passend abgekühlt mit 400 Grm. gemahlenem Darrmalze längere Zeit bei 50° digerirte. Die von den Trebern colirte Würze zeigte ein spec. Gew. von 1,043. Von dieser wurden je 800 C.-C. in 2 Kochkolben gebracht, die mit doppelt durchbohrten Kautschukstöpseln verschlossen waren. In beide Bohrungen des Stöpsels passten kurze Knieröhren, deren verticale Schenkel wenig in den Kolbenhals ragten, während die horizontalen Schenkel kurze, mit Schraubenhähnen verschliessbare Kautschukschläuche trugen. Man erhielt den Inhalt der Kolben zwei Minuten lang im Sieden und liess den Dampf abwechselnd durch beide Knieröhren ausströmen. Während aus einem Rohre Dampf ausströmte, wurde das andere mit einem 40 Cmtr. langen, mit Baumwolle gefüllten Glasrohre verbunden. Der Hahn am Verbindungsschlauche geöffnet und der andere geschlossen. Beim Erkalten des Kolbens konnte also nur durch Baumwolle filtrirte Luft in den Kolben zur Gährflüssigkeit gelangen.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit des einen Kolbens mit einer geringen Menge im Wasser aufgeschlämmter Presshefe in der Weise versetzt, dass der Kautschukschlauch des einen Knierohres, in die Hefenflüssigkeit eingetaucht, der Hahn geöffnet, und während der zweite Schraubenhahn geschlossen war, die Flasche abgekühlt wurde. Während so Hefenflüssigkeit eingesogen wurde, schloss Vf. den geöffneten und öffnete den geschlossenen Hahn, schüttelte und liess beide Kolben ruhig stehen.

In der mit Hefe versetzten Flüssigkeit trat nach 4 Stunden energische Gährung ein; es bildete sich eine Schaumdecke, das austretende Gas trübte Barytwasser, kurz es stellten sich alle Erscheinungen einer lebhaften Gährung ein; ein Beweis, dass die Versuchsflüssigkeit in hohem Grade gährungsfähig war.

In dem anderen Kolben zeigte sich auch nach 6 Tagen keine Spur einer Gährung; die Flüssigkeit hatte sich ziemlich klar abgesetzt, trübte sich nicht im Verlaufe der angegebenen Zeit und es trat keine Kohlensäure aus dem offenen Filtrirrohre aus. Der Hopfenabsud erzeugte also absolut keine Alkoholgährung.

Die Sacc'sche Behauptung ist demnach unbegründet.

Was nun die Anwendung des Hopfens bei der Brodbereitung betrifft, so wird angenommen werden müssen, dass sie aus anderen Gründen erfolge, als um eine Alkoholgährung im Teige hervorzurufen. Sie ist durchaus nichts Neues und schon lange Zeit in verschiedenen Ländern gebräuchlich. Sacc führt die Darstellung eines Hopfenferment-Teiges an, wie sie in den Haushaltungen der Vereinigten Staaten üblich sei. Hopfenabsud soll mit Mehl zu einem Teige geformt, dieser getrocknet und im trocknen Zustande aufbewahrt werden.

Das gleiche Verfahren ist seit langem in Ungarn gebräuchlich, nur mit dem Unterschiede, dass in Ungarn zur Darstellung dieses getrockneten Gährungsmittels (Kik) ausser Hopfen und Mehl auch Sauerteig verwendet wird. Ebenso kamen in diesem Lande getrocknete Hefekuchen in den Handel, die aus Hopfen, Mehl und Bierhefe dargestellt wurden. Durch das Trocknen der Hefe wird, wie bekannt, ihre Wirksamkeit zwar vermindert aber nicht aufgehoben. In England, wo der Besteuerungsverhältnisse wegen, denen dort das Brennereigewerbe unterliegt, die Erzeugung der Presshefe nicht Statt findet, gelangt zum Theil sogen. Patenthefe zur Verwendung, ein Gährmittel, welches dargestellt wird, indem man einen Mehlbrei durch Bierhefe in Gährung versetzt und mit Hopfenabsud vermischt.

Die Thatsache, dass ein Zusatz von Hopfenabsud zur Hefe oder zum Sauerteige unter Verhält-

nissen üblich ist, wo die Verwendung der haltbaren und reinen Kunst- oder Presshefe erschwert ist, lässt es als gewiss erscheinen, dass der genannte Zusatz nur der conservirenden Eigenschaften des Hopfens wegen erfolge.

Bekanntlich ist die Brotgährung vorwiegend eine Alkoholgährung, neben welcher secundäre Gährungsprocesse verlaufen, unter denen die Milchsäuregährung obenan steht. Bei länger andauernder Gährung im Brotteige und höherer Temperatur treten diese secundären Gährungsprocesse in unliebsamer Weise in den Vordergrund; dies ist namentlich der Fall beim längeren Aufbewahren des Sauerteiges. Die Alkoholhefe wird von andere Zersetzungserscheinungen hervorrufenden Organismen überwuchert und verdrängt; solcher alter Sauerteig ist nicht mehr fähig, eine ausgiebige Kohlensäureproduction im Teige hervorzurufen u. dem Brote die gewünschte Porosität zu verleihen. Ueberdies ertheilen die gebildeten anormalen Säuremengen und das Eintreten schleimiger Gährung dem Brote andere unerwünschte Eigenschaften.

Man sucht ein derartiges Ueberhandnehmen der secundären Gährungserscheinungen durch das „Anfrischen" des Sauerteiges zu verhindern, indem man diesem frische Teigmengen zuknetet oder dadurch, dass man die Gährungserscheinungen überhaupt zu verlangsamen trachtet, z. B. durch Aufbewahren des Sauerteiges bei niederer Temperatur. Der Hopfenzusatz zum Sauerteige hat sicherlich einen gleichen Zweck und Erfolg, und zwar den: in Folge seiner conservirenden Eigenschaften auf die secundären Gährungsprocesse (Milchsäure-, Buttersäure-Schleimgährung) restringirend einzuwirken. Ebenso wie die Haltbarkeit des Bieres wesentlich durch den Hopfengehalt mitbedingt wird, indem dieser nicht so sehr dem Gährungsprocesse überhaupt, als vielmehr den secundären Gährungsprocessen entgegenwirkt; etwa wie in neuester Zeit für den Zusatz einer gewissen Menge Salicylsäure zum Biere constatirt wurde.

Die beschriebene Wirkung wird der Hopfenabsud auch äussern, wenn, wie in Amerika üblich, die Anwendung von Sauerteig oder Hefe bei der Brotbereitung ganz ausgeschlossen ist, sonach nur Selbstgährung eintreten kann.

Die Benutzung der Selbstgährung und Zusatz von Hopfenabsud zum Teige ist aber weder als ein Fortschritt in der Brotbereitung, noch als etwas Originelles zu bezeichnen. Das amerikanische Verfahren war vor ca. 40 Jahren in Wien bei der Bereitung von Weissbrotgebäck ganz allgemein üblich. Von dem rapiden Verlaufe der Gährung, wie Sacc beschreibt, war jedoch hier nichts zu bemerken. Dass bei dem von den Wiener Bäckern schon lange verlassenen Verfahren kein anderer Gährungsprocess eintreten kann, als die Selbstgährung, davon hat sich Vf. durch mehrfache Versuche überzeugt.

Ein Teig von ordinärem Weizenmehle und Hopfenabsud, ganz nach Sacc'scher Vorschrift bereitet, gährte durchaus nicht rascher, als ein blos mit Wasser angemachter. Die Selbstgährung trat bei 30° C. (im Wasserbade) in 16—18 Stunden ein, ob nun der Teig von einem halben Kilogramm Mehl mit Hopfenabsud nach der Sacc'schen Vorschrift, oder mit einer verdünnteren oder concentrirteren Abkochung, oder mit reinem Wasser angemacht war. — In einer Backstube, wo die Bedingungen für die Züchtung von Hefekeimen günstige sind, mag die Selbstgährung wohl etwas früher eintreten, als in einer Laboratoriumssphäre. Ein nach Sacc bereitetes getrocknetes Gährmittel, aus Hopfenabsud und Stärkemehl bereitet, zeigte gleichfalls keine von der Selbstgährung verschiedene Wirkung; wohl aber leitete eine getrocknete Mischung von Hefenabsud, Stärke und Presshefe die Gährung rasch ein.

Die Sacc'schen Angaben über die Art der Brotbereitung in den Vereinigten Staaten sind, so weit sie den Verlauf der Brotgährung betreffen, zum mindesten übertrieben, seine Auffassung von der Wirkungsweise des Hopfenzusatzes unrichtig, und die aus dieser abgeleiteten weit gehenden Schlussfolgerungen, als auf falschen Prämissen beruhend, abzuweisen. (Oest. landw. Wochenbl. 1876. 123.)

Technische Notizen.

Das Abspringen des Leimes zu verhindern. Das Abspringen des Leimes erfolgt bekanntlich häufig bei grosser Trockenheit oder wenn vollends geleimte Gegenstände der Ofenwärme ausgesetzt sind. Dieser oft sehr lästigen Unannehmlichkeit kann durch einen Zusatz von Chlorcalcium zum Leim vorgebeugt werden. Das Chlorcalcium (ein sehr zerfliessliches Salz) verhindert nämlich den Leim, bis zum spröden Zustande auszutrocknen. Ein so versetzter Leim hält auch auf Glas, Metall und dergl., und kann zum Aufkleben von Etiquetten benutzt werden, ohne dass diese abspringen. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **14**. 631.)

Farbige, mit starker Detonation abbrennende Signallichter; von E. Jacobsen. Es dürfte vielleicht für militärische und Luftfeuerwerks-Zwecke erwünscht sein, zum Unterschiede von gewöhnlichen farbigen Signallichtern oder Leuchtkugeln solche zu besitzen, die sich nicht nur dem Gesicht, sondern auch dem Gehör bemerkbar machen. Sprengel's Arbeit über eine neue

Classe von Explosivkörpern (1874. 386) hat den Vf. an Versuche erinnert, welche er vor etwa 10 Jahren anstellte, und welche darin bestanden, die Erscheinungen zu beobachten, die beim Explodiren pikrinsaurer Salze auftreten. Erhitzt man Pikrate über freiem Feuer, so bräunen sie sich, schmelzen und explodiren dann, wie bekannt, mit grosser Heftigkeit. Die Intensität der Explosion ist besonders bei den Pikraten der alkalischen Erden sehr gross; die Explosion tritt so plötzlich ein, dass selbst von sehr geringen Mengen hierbei nur der kleinste Theil zum Explodiren gelangt, den nicht genügend erhitzten Rest unverbrannt heraus schleudert, wenn das Erhitzen in einem offenen Gefässe (z. B. in einem Eisenlöffel) geschah. Die Flamme, welche die Explosion begleitet, ist stets auf das intensivste gefärbt, entsprechend der Flammenfarbe der mit der Pikrinsäure verbundenen Basis; das Strontianpikrat giebt also ein intensiv rothes, Baryt- und Kupferpikrat grünes Licht etc. Vf. hat, um das Hervorschleudern nicht verbrannter Partikel der Pikrate zu verhindern, versucht, die Pikrate mit dem Bickford'schen Zünder zur Explosion zu bringen und, wenn auch nicht vollkommene, doch bessere Resultate erlangt. Die Detonation der Pikrate ist so gewaltig und das entwickelte Licht bei ihrer Zersetzung so intensiv, dass verhältnissmässig geringe Mengen auf weite Entfernungen sichtbar und hörbar werden müssen. Das Aufleuchten ist natürlich nur momentan, die Zeitdifferenz zwischen demselben und dem Hörbarwerden der Detonation könnte in der Nacht bei Manövern und im Kriege als Mittel zum Messen von grossen Distanzen gebraucht werden. (JACOBSEN's Chem.-techn. Rep. 1874. 197.)

Elastischer Dammarlack für Papier-Signaturen, Karten, Papeterien u. Photographien. Ein elastisch biegsamer Harzlack für Signaturen, mit der Eigenschaft begabt, dass er sich ohne vorherige Gummirung der Papier-Etiquetten oder sonstigen Papeterien, sofort mit einem Pinsel auftragen lässt. Zu diesem Zwecke zerstosse man hellgelben, durchsichtigen Dammar in kleine Körnchen und schütte von diesen etwa 30—40 Grm. in eine Kochflasche. Man übergiesse selbigen mit Aceton in Menge von circa 180 Grm. und überlasse die Mischung während einer Dauer von 14 Tagen der gewöhnlichen Trockenschranks-Temperatur. Nachdem man in diesem Zeitraume die Digestions-Flüssigkeit öfters durchgeschüttelt, giesse man die mit Dammarharz gesättigte Acetonflüssigkeit behutsam vom Bodensatze ab und füge auf $^4/_7$ Gewichtstheile Lackfirniss, $^3/_7$ dickflüssig-homogenes Collodium hinzu, also auf 40 Grm. Dammarlösung 30 Thle. Collodium. Die mittels Durchschütteln vereinigte Lösung lasse man klar absetzen und bewahre dieselbe in gut verschliessbaren Flaschen. Bei der Anwendung bediene man sich eines weichen Biberhaarpinsels und trage den Lack auf die zu lackirenden Gegenstände in verticalen Strichen auf. Bei der ersten Auftragung wird es scheinen, als wäre die Oberfläche des Papiers mit einem dünnen Eiweisshäutchen überzogen. Indess, sobald die erste Antrocknung des Lacks erfolgt, zeigt sich eine klare glänzende Fläche. Der Lack erfordert eine zwei- bis dreimalige Auftragung, bleibt gegen alle Witterungseinflüsse glänzend u. behält die Elasticität für alle Fälle, wo Karten gerollt werden, eignet sich daher besonders für topographische Crayons u. Zeichnungen und verleiht Photographien, ohne das chemische Colorit zu beeinflussen, ein elegantes Aeussere. (Pharm. Centr.-Anz.; Ind.-Bl. 13. 126.)

Künstliche Butter; von MEIDINGER. Vf. theilt mit, dass er künstliche Butter aus drei Fabriken, in Hamburg, in Frankfurt a. M. und in Wien, habe kennen gelernt. Aeusserlich unterschied sich dieselbe nicht von der gewöhnlichen Butter, doch hatten die ersten Sendungen einen entschiedenen Talggeruch, so dass für feine Speisen ihre Verwendung nicht möglich war. Die neueren Sendungen aus Frankfurt zeigen jedoch einen reinen Buttergeruch, sie erinnern in nichts mehr an die Abstammung und kann man deshalb die Waare, da auch der Geschmack ein ganz guter, wenn auch nicht der von feiner frischer Kuhbutter ist, für alle Zwecke der Küche in Gebrauch nehmen. Die Kunstbutter wird in $^1/_2$ Kil. schweren viereckigen, mit einem dünnen weissen Baumwollenzeug umwickelten Packeten, die sich bequem in eine Kiste zusammenpacken lassen, versendet, appetitlicher in der Form als die Marktbutter; die Farbe ist gewöhnlich gelb. In der Wirkung übertrifft die Kunstbutter die Kuhbutter, da sie aus fast reinem Fettstoffe besteht, während jene erhebliche Mengen von Wasser enthält, die beim Auslassen Schaum und Uebersteigen bewirken; sie lässt sich deshalb jener gegenüber auch als Sparbutter bezeichnen, da man weniger davon braucht. Die Anwendung der Kunstbutter ist bereits eine ziemlich bedeutende, namentlich verwenden sie die Conditoren und Bäcker in grossen Mengen; bei gleichem Preise mit der Kuhbutter stellt sie sich erheblich billiger im Gebrauch. Sie hat noch den grossen Vortheil, viel weniger dem Ranzigwerden zu unterliegen. Die Kunstbutter wurde zur Zeit der Belagerung von Paris von MÈGE-MOURIEZ erfunden. Näheres über die Darstellung s. 1875. 111. (D. Ind.-Z. 1876. 127.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 20. **Chemisches** 17. Mai 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Bildung der Aether, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Th. Schlösing, Ueber den *Austausch des Ammoniaks zwischen den natürlichen Wässern und der Atmosphäre.* Vf. hat vor Kurzem (1876. 66) Untersuchungen über diesen Gegenstand mitgetheilt, in denen sich eine Versuchsreihe findet, bei welcher der Ammoniakgehalt der Luft 0,06 Mgrm. im C.-M. beträgt. Diese Menge entspricht ungefähr dem Maximum, welches in der Atmosphäre vorkommt. Es erschien daher von Interesse, die Untersuchungen auch auf Luft mit geringerem Alkaligehalte auszudehnen, um den natürlichen Verhältnissen dadurch näher zu kommen. Folgendes sind die Resultate der neueren Versuche.

1. Reihe (bereits mitgetheilt) 0,06 Mgrm. Ammoniak in 1 C.-M. Luft		2. Reihe 0,03 Mgrm		3. Reihe 0,015 Mgrm.	
Temperatur	Ammoniak in 1 Lit. Wasser	Temperatur	Ammoniak in 1 Lit. Wasser	Temperatur	Ammoniak in 1 Lit. Wasser
— 0,8°	14,6 Mgrm.	— 0,1°	7,57 Mgrm.	0,2°	3,76 Mgrm.
+ 5,4	10,86	+ 1,1	7,17	6,6	2,69
13,2	4,21	6	5,46	9	1,63
20,2	2,45	11,8	2,45	14,8	0,96
26,7	1,35	15,4	1,69	19,6	0,56
		23,4	0,81		

Zu diesen Versuchen diente ausschliesslich Meerwasser. Die Resultate dieser drei Reihen stellt Vf. durch drei Curven dar, indem er die Temperaturen als Abscissen und die Ammoniakmengen in 1 Lit. Wasser als Ordinaten nimmt. Es ergiebt sich aus einer Vergleichung dieser Curven, dass die drei Ordinaten, die derselben Temperatur entsprechen, nahezu proportional den drei Titern 0,06, 0,03 und 0,015 Mgrm. Ammoniak entsprechen, gerade als wenn das Gesetz der Ammoniakabsorption durch Wasser hier seine natürliche Anwendung fände. Allein dieses Gesetz hat sich bei den früheren Untersuchungen (a. a. O.) nicht als gültig erwiesen, sobald der Gehalt des Ammoniaks sich auf 0,25, 0,50 u. 1 Mgrm. per C.-M. erhöht. Es wäre wohl möglich, diesen Widerspruch durch die Differenzen in der Constitution der erzeugten Carbonate zu erklären, welche je nach dem Grade der Verdünnung des Alkalis im Wasser eintreten, indess geht Vf. auf diesen Punkt nicht näher ein. Aus den durch diese Versuche gewonnenen Thatsachen ergiebt sich, dass immer, wenn der Titer der untersuchten Luft mit dem der Atmosphäre vergleichbar ist, der Ammoniakaustausch nahezu durch das gewöhnliche Absorptionsgesetz geregelt wird. Man kann daher in Zukunft annehmen, dass die an der Oberfläche der Erde durch das Wasser gelöste Ammoniakmenge proportional dem in der Luft enthaltenen Ammoniak ist, sobald sich das Spannungs-

gleichgewicht hergestellt hat. Es existirt daher zwischen diesen beiden Werthen für dieselbe Temperatur ein constantes Verhältniss, welches sich aus den obigen Versuchen für 16 verschiedene Temperaturen berechnen lässt:

$$r = \frac{\text{Ammoniak in 1 C.-M. Luft}}{\text{Ammoniak in 1 Lit. Wasser.}}$$

(Vf. nimmt für die Luft den C.-M. als Einheit, um in den numerischen Ausdrücken allzuviel Decimalstellen zu vermeiden.) Nimmt man nun als Ordinaten die 16 durch die obigen Versuche gewonnenen Verhältnisse und als Abscissen die Temperaturen, so erhält man eine Curve, welche sehr mit der mittleren Curve zusammenfällt. Folgende Tafel giebt die Verhältnisse für jede Temperatur zwischen 0 und 26°.

0	0,004	7	0,0063	14	0,0151	21	0,0284
1	0,0041	8	0,0072	15	0,0166	22	0,0310
2	0,0042	9	0,0083	16	0,0184	23	0,0339
3	0,0044	10	0,0095	17	0,0202	24	0,0368
4	0,0046	11	0,0108	18	0,0222	25	0,0398
5	0,0050	12	0,0122	19	0,0242	26	0,0438
6	0,0055	13	0,0136	20	0,0263		

Mit Hülfe dieser Tabelle kann man nun verschiedene interessante Probleme, die sich auf den Austausch des Ammoniaks zwischen Luft, Regen, Nebel und Meer beziehen, lösen. Eine Masse Luft von der Temperatur T, gesättigt mit Feuchtigkeit, enthalte A Mgrm. Ammoniak im C.-M.; sie werde auf die Temperatur t abgekühlt, wodurch eine theilweise Condensation des Wasserdampfes erfolgt; sei v das Volum des Wassers, welches in 1 C.-M. Luft condensirt worden ist. Es soll berechnet werden, wie viel Ammoniak durch v aufgenommen wird und wie viel in der Luft bleibt. Diese Frage fällt mit der nach der Theilung des Ammoniaks zwischen einer Wolke und dem Regen, der aus ihr niederfällt, zusammen. Sei x die in v Wasser enthaltene Ammoniakmenge; ein Liter dieses Wassers enthält demnach $\frac{x}{v}$; andererseits bleibt in der Luft nach der Condensation $A-x$ u. man hat demnach

$$r = \frac{v(A-x)}{x},$$

wo r das Verhältniss ist, welches in der obigen Tabelle der Temperatur t entspricht; hieraus ergiebt sich

$$x = \frac{v}{v+r} \text{ und } A-x = \frac{r}{v+r}.$$

Es seien z. B.

$T =$	25°	20°	15°	10°	5°
$t =$	24°	18,9	13,7	8,3	2,7

In diesen fünf Fällen entsteht durch Abkühlung 1 Grm. Wasser im C.-M. Luft. Man findet:

Ammoniak condensirt im Wasser	0,027 A	0,04 A	0,064 A	0,11 A	0,19 A
Ammoniak zurückbleib. in der Luft	0,973 A	0,96 A	0,936 A	0,89 A	0,81 A.

Man sieht, dass das durch dieselbe Menge Wasser condensirte Ammoniak mit abnehmender Temperatur rasch zunimmt. Vf. wird auf diesen Punkt bei einer Vergleichung der Sommer- und Winterregen zurückkommen. Man sieht ferner, wie sehr man sich täuscht, wenn man annimmt, dass das Ammoniak einer Wolke sich fast ganz im Regen condensire. Gewöhnlich findet man die Meinung ausgesprochen, dass der Regen nicht nur das Ammoniak der Wolken, sondern auch das der Luft, welche er passirt, in sich aufnehme. Dies kann für das salpetersaure Ammoniak, welches nach Boussingault keine Spannung besitzt und in der Luft als Staub schwebt, richtig sein, aber was das kohlensaure Ammoniak betrifft, so steht fest, dass der Regen davon in sich aufnehmen oder an die Luft abgeben oder endlich gar keine Einwirkung darauf zeigen kann, je nach dem Gehalte und der Temperatur der Wolken und der Dicke der Luftschichten, welche er durchfällt. In der That haben fortgesetzte Bestimmungen des atmosphärischen Stickstoffes seit ungefähr einem Jahre dem Vf. gezeigt, dass der Regen den Gehalt der Luft an Ammoniak bald mehr bald weniger verändern kann. (C. r. **82**. 747.)

Jul. Thomsen, Zur Geschichte des *Einflusses der Temperatur auf die chemische Wärmetönung*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 307.)

Gossart, Apparat zur Demonstration der *Schwefelsäurebildung als Vorlesungsversuch*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 15.)

3. Anorganische Chemie.

I. Remsen und **S. Southworth**, Einwirkung von *Ozon auf Kohlenoxyd*. (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 136: C.-Bl. 1875. 785.)

R. Fremy, Untersuchungen über ein *Sulphat*, welches ein *neues Oxyd des Mangans* zu enthalten scheint. Wenn man conc. Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd einwirken lässt, so erhält man bekanntlich unter Sauerstoffentwickelung eine weinrothe Flüssigkeit, deren Constitution noch unbekannt ist. Vf. hat die Zusammensetzung derselben oft zu bestimmen versucht, doch bisher immer ohne genügenden Erfolg, weil die in der Lösung enthaltene Verbindung eine grosse Unbeständigkeit besitzt. Sie wird durch Erwärmen und durch Einwirkung von Wasser zersetzt, bildet sich übrigens nur in sehr geringer Menge und entsteht endlich nur bei Anwendung gewisser Braunsteinsorten. Vf. hat daher versucht, den Körper nach einer anderen Methode darzustellen u. es ist ihm gelungen, ihn in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu gewinnen. Nachdem er die Ansicht gewonnen hatte, dass in der roth gefärbten Flüssigkeit eine Base enthalten sein müsse, welche zwischen dem Manganoxydul und Manganoxyd stehe, versuchte er die Verbindung durch Einwirkung eines Manganoxydsalzes auf ein Manganoxydulsalz darzustellen. In der That lässt sich auf diese Weise das neue Salz in krystallisirtem Zustande erhalten. Zuerst wurde schwefels. Manganoxyd durch Einwirkung von überschüssigem Schwefeltrihydrat auf übermangans. Kali dargestellt. Die Uebermangansäure, welche hierbei in Form einer öligen Flüssigkeit abgeschieden wird, zersetzt sich allmälig unter Entwickelung von Sauerstoff und geht zuletzt in eine Lösung von braunem Manganoxydsalze über. Fügt man dieser Flüssigkeit, welche in grossem Ueberschusse anzuwenden ist und immer stark sauer bleiben muss, eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul hinzu, so erhält man sofort eine weinroth gefärbte Lösung, aus welcher sich hexagonale Tafeln, die in Schwefelsäure wenig löslich sind, abscheiden. Diese Krystalle sind zerfliesslich, werden durch Wasser, durch Wärme, sowie durch Papier zersetzt. Sie lassen sich daher nur durch Absaugen auf porösem Porcellan trocknen. Wenn die angewendeten Salzlösungen concentrirt sind, so scheidet sich gleich im Augenblicke der Mischung eine krystallinische Masse ab. Es hat sich ergeben, dass das so gewonnene Salz in der That das gesuchte ist und dass es bei der genannten Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd entsteht u. die rothe Farbe veranlasst. Es muss hiernach die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf Braunstein zu gleicher Zeit Manganoxydul- und Manganoxydsalz bilden. Das Salz ist wahrscheinlich dasselbe, welches man erhält, wenn man Manganoxyd in eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bringt u. welches unter dem Namen schwefels. Manganoxydoxydul bekannt ist. Es löst sich in conc. Schwefelsäure mit violetrother Farbe, wird aber durch Wasser sogleich zersetzt, wobei sich braunes Manganoxyd abscheidet; die Flüssigkeit besteht dann aus einem Gemenge von schwefels. Manganoxydul u. Schwefelsäure. (C. r. **82**. 475.)

Boussingault, Ueber die *Verbindung des Siliciums mit Platin und einigen anderen Metallen*. Wenn man Platin in einem Thontiegel schmilzt, der mit Holzkohle ausgefüttert ist, so erscheint es nach dem Erstarren krystallinisch und lässt sich leicht pulvern. Auf Grund dieser schon älteren Beobachtungen hat Vf. Versuche ausgeführt und gefunden, dass nicht nur das Platin, sondern auch das Iridium, Palladium und Ruthenium immer, wenn man diese Metalle in geschmolzenem Zustande mit kieselsäurehaltiger Kohle oder auch wie in dem vorgenannten Falle mit Kohle, die die Fütterung eines Thontiegels bildet, zusammenbringt, an Gewicht zunehmen und dass diese Gewichtszunahme auf einer Aufnahme von Silicium beruhe. Dieselbe betrug bei Platin 2,2—5,9, bei Iridium 3,7—7,0, bei Palladium 3,4, bei Ruthenium 2,1 p. c. Eine genauere Untersuchung dieses Vorganges hat nun folgende Resultate ergeben: 1. Wenn man die genannten Metalle mit reiner Kohle schmilzt, so nehmen sie nicht an Gewicht zu, verbinden sich also nicht mit Kohle; 2. wird Kieselsäure mit Kohle gemengt einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so wird sie durch letztere theilweise reducirt; 3. Wenn man das gleiche Gemenge mit Platin zur Weissgluth erhitzt, um letzteres in Siliciumplatin zu verwandeln, oder wenn man einen Chlorstrom durch das Gemenge leitet, um Chlorsilicium zu erhalten, so übt dabei weder das Metall noch das Chlor einen Einfluss auf die Reduction der Kieselsäure aus, sondern verbindet sich nur mit dem Silicium in dem Maasse, in welchem es durch die Kohle in freiem Zustande abgeschieden wird; 4. wenn man bei sehr hoher Temperatur Kieselsäure mit Kohle gemengt glüht, so findet sich nach dem Erkalten bei Abschluss der Luft kein Silicium darin; da dasselbe hiernach während des Glühens durch die Gase, die sich dabei entwickeln und der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd bestehen, mit fortgeführt wird, so erscheint seine Feuerbeständigkeit keineswegs absolut. Letzteres lässt sich auch dadurch auf directem Wege darthun, dass, wenn man ein Platinblech etwa 1 Cmtr. über dem glühenden Gemenge anbringt, jenes Silicium in sich aufnimmt. (C. r. **82**. 591.)

Mallet, Neue *Reactionen für Wolfram*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 1228; Central-Bl 1875. 553.)

4. Organische Chemie.

G. Wagner und **A. Saytzeff**, Ueber *Amylenbromür u. Amylglykol aus Diäthylcarbinol.* (Ann. Chem. **179**. 302; C.-Bl. 1876. 130.)

H. Lindenberg, Ueber *Methylamidopropionsäure* und die Bildung von *Homokreatin*. Wie Kolbe durch Erhitzen von α-Propionsäureäthyläther mit Ammoniak Alanin (α-Amidopropionsäure) erhielt und Heintz die isomere β-Amidopropionsäure aus β-Jodpropionsäure und Ammoniak darstellte, so erhielt Vf., indem er statt des Ammoniaks Methylamin anwandte, aus α-Chlorpropionsäureäthyläther α-Methylamidopropionsäure nach der Gleichung

$$C_3H_4Cl\{COOC_2H_5 + 2N\{H_2\atop CH_3 + H_2O = C_3N\{H_4\atop H\atop CH_3\}COOH + C_2H_5OH + N\{H_2\atop CH_3\}HCl$$

α-Chlorpropionsäure-äthyläther — Methylamin — α-Methylamidopropionsäure — Alkohol — Salzs. Methylamin.

Die α-Methylamidopropionsäure krystallisirt in schönen durchsichtigen rhombischen Prismen, beim schnellen Erkalten, namentlich aus Alkohol, in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Krystalle lösen sich in Wasser ziemlich leicht auf, ebenso in heissem Alkohol. Dagegen sind sie in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich. Sie enthalten kein Krystallwasser und können weit über 100° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Erst bei 180° ist eine Bräunung zu bemerken. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°. Mit dem Schmelzen ist Zersetzung verbunden. Auf dem Platinbleche schnell erhitzt, schmelzen die Krystalle und verbrennen mit einer Flamme von violetter Färbung. Die α-Methylamidopropionsäure hat wesentlich basische Eigenschaften, verbindet sich jedoch auch mit Basen zu Salzen. Sie bildet auch Doppelsalze. Rothes Lackmuspapier färbt sie blau. Ihre concentrirte wässerige Lösung, welche einen stark süssen Geschmack besitzt, fällt aus concentrirten Lösungen von salpetersaurem Silber das Metalloxyd, aus verdünnten jedoch nicht. Wird α-Methylamidopropionsäure, mit Natronkalk gemischt in einem kleinen Kölbchen über mässiges Feuer gebracht, so zersetzt sie sich unter Ausstossung eines stark ammoniakalisch riechenden Gases. Dasselbe wurde in Salzsäure aufgefangen, dann Platinchlorid zugesetzt u. eingedampft. Das auskrystallisirende Platindoppelsalz hat die Krystallform und sonstigen Eigenschaften des Methylaminplatinchlorids. Folgende Salze wurden dargestellt: salzs. und salpeters. α-Methylamidopropionsäure und ferner α-Methylamidopropionsäurekupferoxyd. Bekanntlich erhielt Volhard aus Sarkosin (Methylamidoessigsäure) und Cyanamid Kreatin. Ganz dem entsprechend erhielt Vf., als er die concentrirten wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von α-Methylamidopropionsäure und Cyanamid unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliess, Krystalle, welche sich bei der Analyse als das Homologe des Kreatins, *Homokreatin*, $C_5H_{11}N_3O_2$ erwiesen. Nach Kolbe ist das Kreatin ein Harnstoff, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical des Sarkosins (Sk) ersetzt ist, wonach die Volhard'sche Sythese in folgender Weise ausgedrückt wird:

$$CN.HH\}N + SkHO = CONH_2.Sk.H\}N.$$

Dem entsprechend lässt sich die Entstehung des Homokreatins, wenn man Mp als das Radical der Methylamidopropionsäure setzt, durch folgende Gleichung darstellen:

$$CN.HH\}N + MpHO = CONH_2.MpH\}H.$$

Das Homokreatin krystallisirt in durchsichtigen, farblosen monoklinen rhombischen Prismen ohne Krystallwasser. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Alkohol löst sie fast nicht. Die wässerige Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack und reagirt alkalisch. Die Krystalle des Körpers sind sehr beständig. Sie können bis auf 150° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Erst zwischen 150 u. 160° fangen sie an, sich zu bräunen. Schnell auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennen sie unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Kocht man Homokreatin mit concentrirter Salzsäure und dampft dann ein, so krystallisirt beim Erkalten in langen feinen Nadeln das salzsaure Salz des dem Kreatinin entsprechenden *Homokreatinin* aus. Dieses Salz wird sowohl von Wasser als von Alkohol leicht gelöst; Aether löst es jedoch nicht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Abwaschen der Krystalle mit Aether wurde es analysirt. Das salzsaure Homokreatinin hat folgende Formel: $C_5H_9N_3O.HCl$. Mit Platinchlorid verbindet sich dieses Salz zu einem in wohl ausgebildeten Oktaedern krystallisirenden Doppelsalze. Auch mit Chlorzink entsteht ein leicht krystallisirbarer Körper. Der Versuch, aus der β-Jodpropionsäure durch Einwirkung von Methylamin die entsprechende β-Methylamidopropionsäure darzustellen, hat bis jetzt nicht zu dem erwünschten Erfolge geführt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 244.)

E. Klimenko. Ueber die Einwirkung des *Broms auf Milchsäure.* Indem Vf. Milchsäure in ihrem doppelten Volum Aether löste, dann mit 2 Mol. Brom allmälig vermischte und schliesslich das Gemenge am Rückflusskühler erhitzte, erhielt er bei nachheriger De-

stillation aus dem Wasserbade im Destillate reichliche Mengen Bromäthyl und im Rückstande Krystalle, deren Menge sich bei freiwilliger Verdunstung an der Luft stark vermehrte. Als man zur Flüssigkeit Wasser setzte, schied sich ein dickes Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Diese Krystalle besitzen einen stechenden Geruch, lassen sich durch Auswaschen mit Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen, sind in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig und in heissem Alkohol sowie in Aether leicht löslich. Die Analyse der Krystalle ergab die Formel $C_5H_5Br(OH)_2$, und die Entstehung derselben aus Milchsäure lässt sich dadurch erklären, dass der Aether an der Reaction Theil nimmt. Man kann annehmen, dass der entstandene Bromwasserstoff auf den Aether unter Bildung von Bromäthyl und Alkohol einwirkt ($C_4H_{10}O + HBr = C_2H_5Br + C_2H_6O$). Die gleichzeitige Einwirkung des Broms auf Alkohol bewirkt vermuthlich die Entstehung von Bromal, welches mit dem gebildeten Lactid (durch die wasserentziehende Wirkung des Bromwasserstoffes aus Milchsäure entstanden) direct die Verbindung $C_5H_5Br_3O_3$ bilden kann:

I. $C_3H_6O + 4Br_2 = C_3HBr_3O + 5HBr$; II. $C_3HBr_3O + C_3H_4O_3 = C_5H_5Br_3O_3$.

Kalilauge zersetzt die Krystalle allmälig schon in der Kälte unter Bildung von Bromoform CBr_3H und einer nicht weiter untersuchten Substanz. Mit Natriumamalgam geben sie in wässeriger Lösung alles Brom ab und lösen sich, wobei deutlich der Geruch nach dem Bromoform auftritt. In ätherischer Lösung wird durch Natriumamalgam nicht alles Brom eliminirt, wobei ein schweres unangenehm stechend riechendes Oel entsteht, dessen Analyse noch zu keiner bestimmten Formel geführt hat. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 98.)

I. Remsen, Ueber das Product der Einwirkung von *Kalium auf bernsteins. Aethyl.* (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 129; C.-Bl. 1875. 786.)

S. P. Sadtler, Ueber ein neues Vorkommen von *Tartronsäure* nebst Bemerkungen über die *Molecularstructur der Glycerinsäure.* (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 114; C.-Bl. 1875. 821.)

Ph. de Clermont, Ueber den *Phenylsulphoharnstoff.* (Vgl. S. 84.) In der vorliegenden Mittheilung finden sich einige genauere Angaben über diesen Körper. Er schmilzt bei 154°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,26 Thle. und bei Siedetemperatur 5,93 Thle; 100 Thle. 90proc. Alkohol bei 16° 5,59 Thle u. bei Siedetemperatur (82°) 67,97 Thle. In geschlossenen Röhren mit überschüssigem wässerigen Ammoniak auf 130—140° erhitzt giebt er Anilin und Schwefelcyanammonium. In Salzsäure löst er sich in der Kälte, spaltet sich aber damit bei 100—120° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlorammonium und Anilinchlorhydrat. Bei 180° zersetzt er sich unter Entstehung von Schwefelcyanammonium, Ammoniak, Anilin, Ammoniumsulphhydrat und Diphenylsulphoharnstoff. (C. r. **82**. 512.)

C. Goslich, Ueber die *Parachlorsulphobensolsäure.* (Ann. Chem. **180**. 106; C.-Bl. 1875. 676.)

V. Meyer und **J. Locher**, Ueber die *Pseudonitrole*, die Isomeren der Nitrolsäuren. (Ann. Chem. **180**. 133; C.-Bl. 1875. 2.)

J. Tscherniak, Ueber *tertiäres Nitrobutan.* (Ann. Chem. **180**. 155.)

L. Claisen, Beiträge zur Kenntniss der *Condensationsproducte des Acetons.* (Ann. Chem. **180**. 1.; C.-Bl. 1875. 739.)

F. Flavitzky, Ueber die *Isomerie der Amylene aus dem Gährungsamylalkohol.* (Ann. Chem. **179**. 340; C.-Bl. 1874. 708.)

C. Hempel, Ueber die *Oxydationsproducte des Terpins.* (Ann. Chem. **180**. 71; C.-Bl. 1875. 179.)

J. W. Mallet, Ueber die *Constitution des Harnstoffes, der Harnsäure* u. deren Nitrate. (Sil. Amer. Journ. [3] **11**. 185.)

W. v. Miller, Ueber die *Gemengtheile des flüssigen Styrax* und einige Abkömmlinge derselben. Die Notiz von van't Hoff (S. 182) veranlasst den Vf. zu folgenden Mittheilungen. Er hat schon seit zwei Jahren auf Veranlassung von Erlenmeyer eine Untersuchung des flüssigen Styrax begonnen, welche den Zweck hatte, die sämmtlichen Gemengtheile dieses Balsams zu isoliren und bezüglich ihres chemischen Verhaltens genauer zu studiren. (Der erste Theil dieser Arbeit ist vor $1^1/_2$ Jahren als Inauguraldissertation veröffentlicht und der andere Theil derselben als Habilitationsschrift benutzt worden.) Bei der Verarbeitung des Styrax verfuhr man in der Weise, dass der Balsam, in ein Tuch gehüllt, mit Wasserdampf der Destillation unterworfen wurde. Aus 20 Kgrm. Styrax bekam man 20 Grm. Styrol. Aus der nebenbei gewonnenen Zimmtsäure wurde das sogenannte Cinnamol dargestellt und mit dem Styrol in seinem Verhalten gegen saures schwefligsaures Natron verglichen. Während Cinnamol mit diesem Salze eine Verbindung einging von der Zusammensetzung $C_9H_9SO_3Na$, konnte von dem Styrol keine solche erhalten werden. Fast die ganze Masse wurde polymerisirt. Bei der Destillation des Styrax erhielt Vf. eine hellgelbe, schleimige Masse als Filtrat, während auf dem Tuche eine braune, kautschuckähnliche Masse zurückblieb. Diese schleimige, gelbe Masse, mit verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt, gab eine Lösung, aus der beim Einleiten von Kohlensäure ein harzartiger Körper fiel, dessen Elementaranalyse 77,04 C und 9,40 H ergab. Das Filtrat von diesem Körper gab auf Zusatz von Salzsäure eine beinahe schneeweisse Zimmtsäure; beim

Kochen der mit Salzsäure versetzten Lösung sammelte sich an der Oberfläche eine flüssige, braune Harzhaut, die intensiv nach Vanille roch und mit den Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen schien. Der Rückstand von der Behandlung mit Natronlauge wurde mit Wasser nachgewaschen. Aus diesen Waschwassern liess sich durch Kohlensäure ein Körper ausfällen von dem Schmelzpunkte 150—160°. Der ausgewaschene Rückstand, welcher zum grössten Theile Styracin sein musste, war von einem Oele durchtränkt, dessen Isolirung endlich gelang. Die nähere Untersuchung desselben ergab, dass es der bis jetzt im Styrax noch nicht beobachtete Zimmtsäurephenylpropylester $\begin{matrix}COO-CH=CH-C_6H_5\\ |\\ CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5\end{matrix}$ war, dessen Anwesenheit übrigens nach den Untersuchungen von Rügheimer vermuthet werden konnte. Dieser Ester stellt ein nach Styrax riechendes, fast farbloses Oel dar, welches sich beim Destilliren zersetzt und einen Kohlenwasserstoff liefert, dessen Elementaranalyse mit der Formel $C_{10}H_{16}$ stimmende Zahlen ergab. Durch Verseifung des Esters erhielt man Phenylpropylalkohol vom Siedepunkte 236°. Durch Behandlung des Zimmtsäurephenylpropylesters mit Brom erhielt man in erster Linie das Additionsproduct $C_{18}H_{18}O_2Br_2$, in zweiter Linie das Tetrabromür $C_{18}H_{16}O_2Br_4$. Ohne auf die Darstellungs- und Reinigungsmethode der betreffenden Styraxkörper näher einzugehen, erwähnt Vf. nur, dass er auch aus dem Styracin zwei Bromverbindungen erhalten hat. Durch Zutropfenlassen von einem Mol. Gew. Brom zu einem Mol. Gew. Styracin in ätherischer Lösung erhielt er weisse Krystalle vom Schmelzp. 151°, deren Elementaranalyse zeigte, dass sie ein Styracindibromür darstellen. In einer Reihe von Verseifungsversuchen ergab sich, dass die zwei Bromatome nicht, wie man hätte erwarten sollen, am Säureradicale, sondern am Alkoholradicale sich angelagert hatten. $\begin{matrix}COO-CH=CH-C_6H_5\\ |\\ CH_2-CHBr-CHBr-C_6H_5\end{matrix}$. Durch Reduction mit angeätztem Zink und Aetherschwefelsäure wird Brom ersetzt durch Wasserstoff und man erhält Zimmtsäurephenylpropylester. Lässt man zwei Mol. Gew. Brom in Dampfform auf Styracin oder ein Mol. Gew. auf Styracindibromür einwirken, so entsteht Tetrabromür, indem auch die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome an dem Zimmtsäureradicale gelöst wird. Die Verbindung konnte bisher nur als harzartiger, nicht krystallisirbarer Körper erhalten werden. Durch Reduction des Tetrabromürs mit Natriumamalgam und Wasser entsteht ein bromfreies, dünnflüssiges, farbloses Oel, das zwar noch nicht vollständig untersucht ist, aber Phenylpropionsäurephenylpropylester $\begin{matrix}COO-CH_2-CH_2-C_6H_5\\ |\\ CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5\end{matrix}$ zu sein scheint.

Neben *Zimmtsäurephenylallylester* (Styracin) und *Phenylpropylester* kommt in mindestens ebenso grosser Menge wie das Styracin ein Ester im Styrax vor, dessen Alkohol bei der Analyse Zahlen lieferte, welche auf die Formel $C_{10}H_{16}O$ führen. Schliesslich führt Vf. noch an, dass Zimmtalkohol mit saurem schwefligsauren Natron in zugeschmolzener Röhre erhitzt eine krystallisirte Verbindung liefert. (Ber. Chem. Ges. **9**. 274.)

Schützenberger und **Bourgeois** haben das *flüchtige Oel* untersucht, welches man durch *Erhitzen von Albumin mit Baryt* auf 150° erhält. Von diesem Oele erhielten sie aus 10 Kgrm. Albumin etwa 10 Grm.; dasselbe enthält Pyrrol und ein höheres Homologes desselben, welche durch Oxydation *Pyrrolroth* geben. Beide Körper sind gemengt mit einem oder mehreren stickstoffhaltigen Producten, deren Natur bis jetzt wegen Mangel an Substanz noch nicht festgestellt werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 289.)

C. Liebermann, Vorläufige Mittheilung über *Pittakal*. Vf. hat von Grätzel einen braunen aus den hochsiedenden Fractionen des Holztheeres mit Barythydrat gewonnenen Farbstoff erhalten und denselben untersucht. Der Haupttheil desselben bildet ein rein orangerothes mikrokrystallinisches Pulver, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in orangen Nadeln erhalten wird. Dieser Farbstoff steht in nächster Beziehung zu dem Reichenbach'schen Pittakal, indem letzteres jedenfalls ein Salz des Farbstoffes ist. Vf. schlägt für den freien Farbstoff den Namen *Eupitton* vor. Da Reichenbach keine Darstellungsmethode des Pittakals veröffentlicht hat, so ist Grätzel das Verdienst der Wiederauffindung zuzusprechen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 334.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Cech, Ueber eine *färbende Eigenschaft der Viridinsäure*. Diese Säure wird aus dem Kaffe erhalten nach einer früheren, von dem Autor beschriebene Methode. Sie findet sich nicht fertig im Kaffee vor, sondern entsteht bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft und der Feuchtigkeit. Sie enthält keinen Stickstoff, die Zusammensetzung derselben ist bereits von Rochleder bestimmt worden. Vf. schlägt vor, diese Säure als Färbungsmittel für verschiedene Speisen zu verwenden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 278.)

J. Duval, Ueber eine *neue Säure in der Stutenmilch*. Vf. fand in dieser Milch das

Salz einer Säure, welche sich in der der Wiederkäuer nicht oder wenigstens nicht in wahrnehmbarer Menge findet. Die Säure krystallisirt in schuppenförmigen kleinen Nadeln, lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen, besitzt einen stechenden Geruch u. einen eigenthümlichen Geschmack. Sie ist von der Hippursäure verschieden. Sie ist in der Milch mit einer flüchtigen Base verbunden, welche in der Wärme entweicht. Die Base ist vielleicht ein zusammengesetztes Ammoniak. Vf. nennt die Säure *Equinsäure* (acide équinique). (C. r. 82. 419.)

v. Mering, *Nitrobenzolvergiftung* bewirkt keine *Zuckerausscheidung im Harne.* C. A. Ewald hat vor etwa 2 Jahren unter dem Titel: „Ein neues Verfahren, Glykosurie zu erzeugen" mitgetheilt, dass er bei Kaninchen und Hunden nach Eingabe von Nitrobenzol eine reichliche Ausscheidung eines Kupferoxyd reducirenden Körpers im Harne beobachtet habe. Diese Substanz reducirt alkalische Kupferlösung u. giebt nach E. unter den nöthigen Cautelen mit Hefe angesetzt Gährung. Hiernach wäre kein Zweifel, dass der ausgeschiedene Körper Zucker sei. Vf. hat dagegen Versuche ausgeführt, welche darthun, dass derselbe zwar alkalische Kupferlösung beim Kochen reducirt, aber keine Gährung eingeht. Besonders hebt er hervor, dass diese Substanz linksdrehend ist, was bekanntlich das Gegentheil von den Eigenschaften des Traubenzuckers ist. Im Harne von Kaninchen, die Vf. mit Nitrobenzol vergiftete, gelang es, mittels des Soleil-Dubosq'schen Polarimeters eine deutliche Linksdrehung (bis —4) nachzuweisen. (Med. C.-Bl. 1875. 946.)

H. Haas, Eine *linsdrehende Substanz im normalen Harne.* Die vorstehende Notiz veranlasst den Vf. zu folgender Mittheilung. Eiweiss- und zuckerfreier Harn vom Menschen lenkt bei saurer Reaction constant, unabhängig vom Alter und Geschlecht, Lebensweise u. Gesundheitszustand die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Unter sehr vielen Harnen, welche untersucht wurden, fand sich nur einmal der Morgenharn eines 6 jährigen Mädchens, der diese Eigenschaft nicht besass, während sich der am Nachmittag von dem Kinde gelassene Harn wieder als linksdrehend erwies.

Die Drehung des frischen Harnes ist eine so geringe, dass sie jedenfalls wegen der Eigenfärbung des Harnes bei der Untersuchung mit dem Ventzke-Soleil'schen Apparate der Wahrnehmung schlechterdings entgeht. Mit dem Wild'schen Polaristrobometer wurde im 1 Decimtr. langen Rohre eine Drehung von —3′ bis —10′ beobachtet. Der Nachtharn dreht weniger stark als der Nachmittagsharn. Ueber die Eigenschaften der drehenden Substanz hat Vf. bis jetzt Folgendes ermittelt: Die Substanz zeigt ihre drehenden Eigenschaften in saurer, neutraler und alkalischer Lösung. Macht man jedoch den Harn durch Ammoniak oder kohlensaures Natron stark alkalisch, so wird die Flüssigkeit optisch inactiv, auch wenn sie zuvor entsprechend eingedampft worden. In den eventuell dabei entstandenen Niederschlägen ist die Substanz nicht enthalten. Säuert man die Lösungen (eventuell Filtrate) wieder an, so drehen sie wieder links. Die Substanz ist nicht flüchtig. Dampft man den Harn ein, so nimmt die Stärke der Drehung mit der Concentration zu. Das Destillat ist optisch inactiv. Alkohol nimmt aus dem zur Syrupconsistenz eingedampften Harne die drehende Substanz auf. Thierkohle hält beim Entfärben der eingedampften Harne durch Filtration einen Theil der drehenden Substanz zurück. Ein solcher eingedampfter Harn, welcher nach theilweiser Entfärbung mit basisch essigsaurem Blei eine Drehung von —21,7′ zeigte, drehte nach 6 maligem Filtriren durch Kohle —12,5′, nach 12maligem Filtriren —9,8′. Durch destillirtes Wasser lässt sich die drehende Substanz wieder aus der Kohle auswaschen. Das Waschwasser zeigte eine Drehung von —2,9′. Basisch essigsaures Blei fällt die Substanz nicht; man kann sich desselben ebenso wie der Thierkohle zum Entfärben der Harne bedienen und diese so der Untersuchung durch den Apparat von Ventzke-Soleil zugänglich machen. Fällt man aus einer mit Bleiessig versetzten Lösung der Substanz das überschüssige Blei mit Ammoniak oder mit Schwefelsäure aus, so wird auch die drehende Substanz mit niedergeschlagen; das Filtrat zeigt keine Drehung mehr. Zerlegt man den in Wasser suspendirten Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so geht gleichwohl die drehende Substanz nicht in Lösung. Siedendes Wasser, noch leichter aber Alkohol, nimmt dagegen aus dem Schwefelblei eine Substanz auf, welche nun rechts dreht. Die aus dem Schwefelblei gewonnenen Lösungen lösen nach dem Zusatze von Natronlauge viel Kupferoxyd, ohne es in der Wärme zu reduciren und färben sich mit Salpetersäure und Natronlauge braungelb. (Med. C.-Bl. 1876. 149.)

N. Socoloff, Ein Beitrag zur Kenntniss der *Lebersecretion.* Huppert und Schiff haben sich dahin ausgesprochen, dass ins Blut direct oder vom Darme aus eingeführte Gallensäure zum grossen Theile durch die Leber wieder ausgeschieden werde. Vf. hat Versuche darüber an einem grossen Hund mit Gallenfistel angestellt, dem Lösungen von glykocholsaurem Natron in die Vena jugularis (0,4 Grm. u. 0,8 Grm.) und in den Magen (1 u. 2 Grm.) eingeführt wurden. Vor u. nach der Injection wurde in je ½ Stunde und zwar 4 Mal hintereinander die Menge der Galle und ihr Gehalt an Gallensäure bestimmt. Wenn auch die Menge der Galle in einzelnen Fällen zunahm, so konnte eine Vermehrung der Gallensäure nicht constatirt werden; auch fand sich in der entleerten Galle keine Glykocholsäure. Vf. spricht sich darnach gegen die Angaben von Huppert und Schiff aus. Die Vermehru-

der Secretion kann nicht auf die Zufuhr von Wasser zurückgeführt werden, man muss vielmehr eine specifisch reizende Wirkung der gallensauren Salze annehmen. (Med. C.-Bl. 1876. 188.)

7. Analytische Chemie.

F. Köpfer, Ueber die Anwendung des *Platins bei der Elementaranalyse kohlenstoffhaltiger Substanzen*. Vf. bringt die Substanz in ein Platinschiffchen und dieses in eine Röhre, deren vorderes Ende mit Platinschwamm und Stücken feinen Platindrahtes ausgefüllt ist. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrome. Die damit erhaltenen Resultate waren sehr befriedigend. Für die Analyse von Flüssigkeiten hat der Apparat eine besondere Einrichtung erhalten. Vf. beabsichtigt die Methode auch auf Kohlenstoffverbindungen auszudehnen, welche Chlor, Stickstoff und andere Elemente enthalten. (Chem. N. 23. 127.)

Th. Rosenbladt, Zur *Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern*. Maassanalytisch lässt sich die Schwefelsäure im Trinkwasser nach Wildenstein (Zeitsch. f. anal. Chem 1. 323) und W. Hempel (1875. 326) bestimmen. Beide Methoden geben befriedigende Resultate, wenn man eine gewisse Fertigkeit in der Ausführung erlangt hat. Das Unbequeme des Wildenstein'schen Verfahrens besteht aber in der colorimetrischen Bestimmung des im Ueberschuss zugesetzten Kaliumchromates, was z. B. bei gefärbtem Wasser besonders schwierig wird. Der Hempel'schen Methode ist der Vorwurf zu machen, dass das ausgeschiedene Bariumchromat momentan mit dem Indicator (Silbernitrat) in Wechselwirkung tritt und daher das Ende der Reaction etwas schwieriger erkannt werden kann. Mit Folgendem weist Vf. auf ein Verfahren hin, welches im Principe mit den erwähnten Methoden grosse Aehnlichkeit hat. Man wendet 1. einen Indicator an, welcher frisch bereitet wird durch Zusammenmischen von 1 Thl. Essigsäure (5 p. c.), 2 Thle. Jodkalium, 3 Thle. Eisenjodürsaccharat (Syrup. ferri jodat.) und 24 Thle. Stärkelösung. 2. Eine empirische Bariumchloridlösung (3,05 Grm. Bariumchlorid im Lit. Wasser), von welcher jeder C.-C. 0,001 Grm. wasserfreie Schwefelsäure bindet; u. 3. eine Kaliumchromatlösung (2,5 Grm. Kali chromic. flav. pur. im Liter Wasser gelöst, dann aufgekocht). Letztere wird so eingestellt, dass eine schwach blaue Farbe (Jodreaction) eintritt, wenn gleiche Volumina Bariumchlorid und Kaliumchromat-Lösungen zusammengemischt und, nach dem Aufkochen und Absetzen des Niederschlages, ein Tropfen von der klaren Flüssigkeit herausgenommen und mit einem Tropfen des Indicators, welcher sich auf einem Porzellanteller befindet, in Berührung gebracht wird. — Ausführung der Schwefelsäurebestimmung: Ein beliebiges Quantum Wasser (150 C.-C.) wird durch Aufkochen von den kohlensauren Erden befreit, abgekühlt und auf das frühere Volum mit destillirtem Wasser gebracht. (Sollte das Trinkwasser kohlensaure Alkalien enthalten, so wird mit schwefelsäurefreiem Calciumchlorid gekocht, — hat das betreffende Wasser aber eine saure Reaction, so wird mit kohlens. Kalk neutralisirt.) Von der klaren Flüssigkeit werden 100 C.-C. abgemessen und in ein Becherglas gegossen, nun wird aus einer in $^1/_{10}$ C.-C. getheilten Bürette von der Bariumchloridlösung, in hinreichender Quantität, zugesetzt, um sämmtliche Schwefelsäure auszufällen. Hiernach wird $^1/_2$ Stunde gekocht. Aus einer anderen Bürette wird dann Kaliumchromatlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit eben nur gelblich gefärbt erscheint. Nach dem Aufkochen und Abstehenlassen wird von der klaren Flüssigkeit mit einem Glasstabe ein Tropfen herausgenommen und mit einem Tropfen des Indicators, welcher sich auf einem Porzellanteller befindet, in Berührung gebracht. Gewöhnlich tritt momentan eine blaue Färbung ein (Jodreaction). Dann wird mit der Bariumchloridlösung tropfenweise zurücktitrirt, bis die Jodreaction in einer neuen Probe kaum sichtbar wird. Das Ende der Reaction lässt sich mit einigen Tropfen einer der Lösungen erreichen. Da die erwähnten Lösungen von Bariumchlorid und Kaliumchromat gleichwerthig sind, so lässt sich nach der beschriebenen Manipulation aus der erhaltenen Differenz der verbrauchten Lösungen der Schwefelsäuregehalt der 100 C.-C. Wasser berechnen, da jeder C.-C. Bariumchloridlösung = 0,001 Grm. wasserfreie Schwefelsäure bestimmt. Z. B. 100 C.-C. Wasser aus Zarskoe Selo wurden in obiger Weise mit 2,70 C.-C. Barytlösung gekocht. Zum Zurücktitriren wurden 1,05 C.-C. Kaliumchromatlösung verbraucht. Hierbei ist aber in Rechnung zu bringen der Ueberschuss der Kaliumchromatlösung, welcher zugesetzt wurde, um die Jodreaction hervorzurufen, und zwar für jede 10 C.-C. der Gesammtflüssigkeit — $^1/_{30}$ C.-C. In diesem Falle betrug die Gesammtmenge der Flüssigkeit 80 C.-C., daher wurden 0,4 C.-C. Kaliumchromatlösung in Abzug gebracht; folglich bleiben für Schwefelsäure 2,05 C.-C., d. h. pro Liter 20,5 C.-C., welche 0,0205 Grm. wasserfreier Schwefelsäure entsprechen. Gewichtsanalytisch wurden 0,0201 Grm. gefunden. Zum Schlusse bemerkt Vf., dass nach Reichardts Angaben ein gesundes Trinkwasser nicht mehr als 0,063 Grm. wasserfreie Schwefelsäure pro Liter enthalten sollte. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 14. 577.)

G. St. Johnson, Ueber einige Fehlerquellen bei der *Elementaranalyse organischer stickstoffhaltiger Körper*. (Journ. Chem. Soc. [2] 14. 178; C.-B. 1876. 56.)

8. Technische Chemie.

Ferd. Fischer, Ueber das Verhalten von *Wasserleitungsröhren*. (Pol. Journ. **219**. 454. 522.)

A. Kerpely, Ueber Nessel's *patentirten Ofen zur Roheisenerzeugung* mittels Braunkohlen. (Pol. J. **219**. 322.)

B. Cerletti, *Analysen verschiedener Weinsorten*. Vf. veröffentlicht 200 Analysen von Weinen aus der Provinz Novara. Im vorigen Jahre hat er eine Zusammenstellung von italienischen, österr.-ungarischen, deutschen, russischen, nordamerikanischen, australischen, ferner kleinasiatischen, griechischen, französischen, spanischen, portugiesischen und afrikanischen Weinen gegeben. (Ber. Chem. Ges. **9**. 196.)

C. Schinz, Construction der *Perkins'schen Wasserheizung*. (Pol. J. **219**. 331.)

Ueber die Bildung der Aether,

von

Berthelot.

Seinen früheren Versuchen über den Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- u. Jodwasserstoffäther des Amylens, über die Bildung der Salpeteräther des Alkohols, Glycerins, Mannits und der Cellulose, über die Bildung der sauren Schwefelsäureäther des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amylalkoholes u. des Glycerins, und endlich über die Bildung des Aethyläthers fügt Vf. jetzt noch einige Resultate hinzu, welche er durch das Studium einiger Aether von organischen Säuren erhalten hat, z. B. des Essigsäureäthyläthers, der von einer einbasischen fetten Säure, und des Oxalsäuremethyl- und -äthyläthers, welche von einer zweibasischen Säure deriviren. Die ganze Untersuchung umfasst 18 Aether, 8 Säuren, 9 Alkohole, 3 Kohlenwasserstoffe, u. liefert die allgemeinen Methoden zum Studium aller besonderen Fälle.

I. *Oxalsäureäthyläther*, $C_4H_4[^1/_2C_4H_2O_8]$ oder $(C_4H_4)_2C_4H_2O_8$.

Vf. beobachtete, dass dieser Aether ausnahmsweise durch conc. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt wird. Die hierbei entwickelte Wärme wurde gemessen. Zuerst wurde der Oxaläther dargestellt und alkalimetrisch auf seine Reinheit geprüft. Nach einem Verfahren, welches Vf. in Gemeinschaft mit Péan de Saint-Gilles vor 15 Jahren vorgeschlagen, wurden 0,784 Grm. Oxaläther mit Baryt gesättigt und gehörte dazu eine Menge, welche äquivalent 0,778 Grm. reinen Aethers war: die Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenze derartiger Versuche

Man wägt in einem Fläschchen eine bestimmte Menge Oxaläther, z B. 1,990 Grm., ab, bringt dasselbe mit einem bekannten Gewichte (7,180 Grm.) conc. Natronlauge ($NaHO_2 + 3{,}3\,H_2O_2$) in ein weites Glasrohr u. das Ganze in ein Calorimeter. Man zerbricht das Fläschchen durch rasches Schütteln, worauf die Zersetzung beginnt und die Wärmemenge Q dem Calorimeter mitgetheilt wird. Man zerbricht hiernach auch das Glasrohr, welches die teigig gewordene Masse enthält und mengt das Ganze mit dem Wasser des Calorimeters, wodurch eine neue Wärmemenge, Q', entsteht. Um sich darüber zu vergewissern, dass die Reaction eine vollständige ist, bestimmt man die Dichte der Flüssigkeit sowie ihren alkoholischen Titer. Indem man die noch vorhandene Menge Alkali von der Gesammtmenge abzieht, erhält man die bei der Zersetzung neutralisirte Menge und berechnet daraus den Oxaläther = 1,970 Grm. Die Differenz von etwa 1 p. c. kann vernachlässigt werden. Andererseits misst man die Wärme Q_1, welche durch das gleiche Gewicht Natronlauge entwickelt wird, wenn sie auf dieselbe Menge Wasser wirkt, und die Wärme Q_2, welche bei der Bildung von so viel oxalsaurem Natron, als bei diesem Versuche entstanden

ist, frei geworden wäre, wenn diese Bildung direct durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf verdünnte Oxalsäure bewirkt worden wäre.

Mit Hülfe dieser Werthe erhält man die Wärme x, welche bei der Zersetzung des Oxaläthers durch reines Wasser unter Entstehung von verdünntem Alkohol und verdünnter Oxalsäure frei wird nach der Gleichung

$$Q + Q' = x + Q_1 + Q_2,$$

da die Anfangs- und Endzustände dieselben sind.

Man fand auf diese Weise:

$(C_4H_4)_2C_4H_2O_8 + 2H_2O_2$ flüss. $= C_4H_2O_8$ verd. $+ 2C_4H_6O_2$ gelöst, entw. $+ 6{,}66$ u. $6{,}52$ im Mittel: $+ 6{,}58$ od. $3{,}29 \times 2$.

$(C_6H_4)_2C_4H_2O_8 + 2NaO$ verd. $= C_4Na_2O_8$ gel. $+ 2C_4H_6O_2$ verd. entw. $+17{,}6 \times 2$.

Um Alles vergleichbar zu machen, wurde die Lösungswärme des Oxaläthers in 250 Grm. Wasser bei 15° bestimmt und gefunden: $(C_4H_4)_2C_4H_2O_8$: $+ 3{,}08$. Also:

$(C_4H_4)_2C_4H_4O_8$ gelöst $+$ Wasser $=$ $C_4H_2O_8$ gelöst $+ 2C_4H_6O_2$ gelöst : $+3{,}50$ od. $+1{,}75 \times 2$.

Da hiernach die Zersetzung des reinen oder gelösten Oxaläthers durch Wasser Wärme entwickelt, so muss die Bildung dieses Körpers bei Gegenwart von Wasser Wärme absorbiren, nämlich $-3{,}29 \times 2$ im reinen und $-1{,}75 \times 2$ im gelösten Zustande.

Man hat unter Anwendung reiner Composanten die Gleichung:

$$2C_4H_6O_2 \text{ rein} + C_4H_2O_8 \text{ fest} = (C_4H_4)_2C_4H_2O_8 \text{ flüss.} + 2H_2O_2 \text{ flüss.} : -3{,}79 \text{ oder } -1{,}9 \times 2,$$

eine Zahl, welche wahrscheinlich positiv werden würde, wenn man die Reaction auf den geschmolzenen Zustand beziehen könnte, d. h. wenn man ihr die Schmelzungswärme hinzufügte, um alle Körper vergleichbar zu machen. Noch mehr würde dies der Fall sein, wenn man die Entstehung der Hydrate und Alkoholate bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol mit in Rechnung zöge.

Die beschriebene Zersetzung des Oxaläthers geht nur dann glatt von Statten, wenn man conc. Alkalien anwendet. Mischt man dagegen eine wässerige Lösung des Oxaläthers mit einer verdünnten wässerigen Natronlauge, so tritt ebenfalls eine lebhafte Reaction ein unter Entwickelung von Wärme, aber der alkalische Titer des Endproductes zeigt, dass ein Theil der Oxalsäure durch den Alkohol neutralisirt geblieben ist. Bei einem Versuche dieser Art zeigte sich, dass hierbei eine Theilung des Aethers genau in zwei Hälften eingetreten ist: die eine war in neutrales Oxalat, die andere in Aethyloxalat verwandelt worden; aber die relativen Mengen müssen je nach den Versuchsbedingungen und mit der Versuchsdauer variiren.

Die bei diesem Versuche entwickelte Wärme ist geringer, als wenn die Zersetzung vollständig ist, was sich von vornherein erwarten liess. Nimmt man an, dass die Sättigung der verdünnten Natronlauge durch Aethyloxalsäure $+13{,}7$ Cal. giebt (wie durch die meisten Säuren), so findet man

$C_4H_4(C_4H_2O_8)$ gelöst $+ H_2O_2 = C_4H_2O_8$ gelöst $+ C_4H_6O_2$ gelöst $+3{,}6$,

also fast dieselbe Zahl, wie für den gelösten Oxaläther ($+3{,}5$). Daraus lässt sich ferner schliessen, dass die Umwandlung dieses gelösten Aethers in Aethyloxalsäure und gelösten Alkohol eine Wärmetönung giebt, die nahezu gleich Null ist, genau wie die Umwandlung des gewöhnlichen Aethers in Alkohol, welche nach einer analogen Gleichung von Statten geht.

II. *Oxalsäuremethyläther* $(C_2H_2)_2C_4H_2O_8$.

Dieser Aether gewährt seines festen Zustandes wegen ein besonderes Interesse. Die Reinheit desselben wurde durch alkalimetrische Bestimmung festgestellt, welche

0,483 Aether statt 0,485 ergab. Die thermischen Versuche führten zu folgenden Resultaten:

$(C_2H_3)_2C_4H_2O_8$ fest + $2H_2O_2$ flüss. = $C_4H_2O_8$ verd. + $2\,C_2H_4O_2$ verd. —0,1
$(C_2H_3)_2C_4H_2O_8$ + 2 NaO verd. = $C_4Na_2O_8$ verd. + $2\,C_2H_4O_2$ verd. +14,25×2
$(C_2H_3)_2C_4H_2O_8$ + 200 Thle. Wasser absorbiren beim Lösen —2,24.

Daraus folgt:

$2\,C_2H_4O_2$ gelöst + $C_4H_2O_8$ verd. = $(C_2H_3)_2C_4H_2O_8$ gelöst + $2\,H_2O_2$: —2,34 od. —1,17 × 2

$2\,C_2H_4O_2$ rein + $C_4H_2O_8$ fest = $(C_2H_3)_2C_4H_2O_8$ fest + $2\,H_2O_2$ flüss. ; +1,6 od. +0,8 × 2.

Also entwickelt sich bei der Reaction zwischen reinen Körpern, wo der Zustand des Aethers derselbe ist wie der der Säure, Wärme, während die umgekehrte Reaction der gelösten Körper ebenfalls Wärme entwickelt. Dieses Resultat ist dasselbe wie für die Aethylschwefelsäure.

Die Zersetzung des gelösten Oxalsäuremethyläthers durch verdünnte Natronlauge geht rascher von Statten als des entsprechenden Aethyläthers; schon nach einigen Minuten ist kaum noch der 6. Theil von methyloxalsaurem Alkali vorhanden.

III. *Essigsäureäthyläther*, $C_4H_4(C_4H_4O_4)$.

Die Bildung dieses Aethers wurde durch die Reaction von Acetylchlorür auf überschüssigen absoluten Alkohol bewirkt. Man wandte 1,726 Chlorür und 7,950 Grm. Alkohol an. Der Alkohol muss sehr rein und absolut frei von Wasser sein.*

Unter diesen Bedingungen entsteht nur Essigäther und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere in überschüssigem Alkohol gelöst bleibt, ohne eine nachweisbare Menge Aethylchlorür zu geben.

$$C_4H_6O_2 + C_4H_3ClO_2 = C_4H_4(C_4H_4O_4) + HCl.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde dadurch nachgewiesen, dass man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnte und acidimetrisch prüfte. 1,995 Grm. Chlorür gaben genau 2,020 Grm., was einer Differenz von etwa 1 p. c. entspricht. Die geringste Spur Wasser im Alkohol verhindert die Bildung einer beinahe äquivalenten Menge Aether, wodurch die Acidität um so viel erhöht wird. Der bei der letzt erwähnten Probe gefundene Ueberschuss von 0,025 entspricht nur 0,006 Grm. Wasser in 7,950 Alkohol, d. h. 0,0001 p. c. Man sieht hieraus, dass zur Darstellung der Aether aus Säurechloriden durchaus wasserfreier Alkohol angewendet werden muss.

Die zweite Verification besteht darin, in der Flüssigkeit das Chlor zu bestimmen und als Chlorsilber zu wägen. Das so gefundene Chlor entsprach 2,000 Säurechlorid. Vf. giebt diese Zahlen nur an, weil er selbst durch die Glattheit der Reaction überrascht war, während doch die Chlorwasserstoffsäure völlig frei, d. h. in gelöstem Zustande bleibt. Wenn man einige Stunden wartet, so bildet sich allerdings auch etwas Aethylchlorür.

Nachdem die chemische Reaction einmal festgestellt war, wurden die beiden Körper, zuvor gewogen, in das Calorimeter gebracht und dort innerhalb der Röhre gemischt; hierbei darf man nur die Spitze der Röhre, welche das Acetylchlorür enthält, abbrechen, damit dasselbe sich langsam mit dem Alkohol vereinigt. Eine zu rasche Einwirkung würde eine Explosion verursachen. Nach 3 Minuten zerbricht man dann auch die einschliessende Röhre, mischt das Product mit dem Wasser des

* Das Acetylchlorür muss ebenfalls sehr rein sein: es wurde durch Anflösen in Wasser und Titriren mittels Alkalilauge bestimmt. Jedes Aequivalent Chlorür giebt 2 Aeq. Säure. Diese Methode ist weit empfindlicher als eine Kohlenstoff- oder Chlorbestimmung: 1,356 Grm. genau wieder 1,356.

Calorimeters und bestimmt in beiden Fällen die entwickelte Wärme. Andererseits misst man die durch Auflösen eines gleichen Gewichtes Alkohol in demselben Gewichte Wasser bei derselben Temperatur entwickelte Wärme, sowie diejenige, welche bei der Auflösung des Essigäthers in Wasser frei wird (der Aether bleibt bei dem Versuche, wie er hier beschrieben ist, in dem Wasser gelöst). Man erhielt für 1 Aequivalent

$C_4H_4(C_4H_4O_4)$ + 60 Thle. Wasser bei 15° +3,06,

was für die Lösung des Gases +14,0 giebt.

Die Versuche über die Lösung so flüchtiger Körper wie die Aether sind, müssen in gut verschlossenen und fast ganz mit Wasser angefüllten Gefässen, welche als Calorimeter dienen, ausgeführt werden.

Man kennt nun auch die Lösungswärme des Chlorwasserstoffgases in der schliesslichen Wassermenge; die Wärme, welche durch Auflösung von Essigsäure entwickelt wird und endlich diejenige, welche frei werden würde, wenn das angewandte Acetylchlorür sich einfach durch überschüssiges Wasser in Essigsäure und gelöste Chlorwasserstoffsäure zersetzte.

Durch alle diese Daten wird es möglich, die Rechnung von einem bestimmten Anfangszustande auf zwei Endzustände zu führen, von denen der eine Essigsäure u. Alkohol, gelöst in einer grossen Menge Wasser, der andere Essigäther ist. Man findet so

$C_4H_3ClO_2$ rein + $C_4H_6O_2$ gelöst = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ gelöst + HCl gelöst in zwei Versuchen : +21,28 und +21,76; im Mittel	+21,52
$C_4H_4O_4$ gelöst + $C_4H_6O_2$ gelöst = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ gelöst + H_2O	— 1,8
$C_4H_4O_4$ flüss. rein + $C_4H_6O_2$ rein = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ rein + H_2O_2 flüss.	— 2,0
$C_4H_4O_4$ fest + $C_4H_6O_2$ flüssig = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ flüss. + H_2O_2 fest	— 1,0
$C_4H_4O_4$ Gas + $C_4H_6O_2$ Gas = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ Gas* + H_2O_2 Gas	— 6,6

Es findet also Wärmeabsorption Statt; aber beim flüssigen oder gelösten Zustande ist diese Absorption so gering, dass sie durch die Bildung der Hydrate u. Alkoholate, welche bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol entstehen, compensirt wird.

Folgende Zahlen mögen noch Erwähnung finden. Die erste Phase der Reaction, d. h. die Einwirkung des Acetylchlorürs auf überschüssigen Alkohol entwickelt: +9,8 und +10,0, im Mittel +9,9 Cal. Wenn HCl gasförmig entwiche, so würde diese Zahl negativ und gleich —9,0 Cal. werden, während der Essigäther in dem überschüssigen Alkohol gelöst bleibt. Man sieht, dass die Reaction zwischen gleichen Mengen Alkohol und Säurechlorid Wärme entwickelt, wegen der Entstehung von Chlorwasserstoffgas.

Für die *Bildung des Essigäthers aus Aethylen* ergiebt die Theorie:

C_4H_4 Gas + $C_4H_4O_4$ Gas = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ Gas	+10,1
C_4H_4 Gas + $C_4H_4O_4$ Gas = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ flüssig	+21,0,

Zahlen, welche vergleichbar sind mit den erwähnten Amylenäthern, die durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Amylen entstehen: für $C_{10}H_{10}$,HJ flüssig = +22,9; für $C_{10}H_{10}$,HCl flüssig = +20,5; sie sind indess kleiner als die bei der analogen Bildung des essigsauren Ammoniaks, welche +27,0 giebt.

Die Bildung des Essigäthers durch Wechselzersetzung ist leicht nach den Versuchsresultaten zu berechnen:

$C_4H_4(S_2O_6NaH)+C_4H_3NaO_4=C_4H_4(C_4H_4O_4)$ flüss. $+S_2O_6Na_2$: + 8,3 Aether gasf.

$C_4H_4(HCl)$ flüss. $+C_4H_3NaO_4=C_4H_4(C_4H_4O_4)$ flüss. + NaCl : +17,2 + 12,8

$C_4H_4(HJ)$ flüss. $+C_4H_3AgO_4=C_4H_4(C_4H_4O_4)$ flüss. + AgCl : +42,2 + 38,8

* Latente Wärme: 10,9 nach REGNAULT.

Alle diese Reactionen sind also exothermisch.

IV. *Salpetersäureäther.*

Vor einigen Jahren hat Vf. gefunden:

$C_4H_8O_2$ rein + NO_6H rein = $C_4H_4(NO_6H)$ rein + H_2O_2 flüss. +5,8
$C_4H_4(NO_6H)$ + 180 Thle. Wasser bei 16° +0,99

woraus folgt

$C_4H_8O_2$ gelöst + NO_6H gelöst = $C_4H_4(NO_6H)$ gelöst + Wasser —3,0

Mit der Verdünnung tritt eine Umkehrung des thermischen Zeichens ein, wie für die Aethylschwefelsäure und ihre Verwandten.

Für das *Glycerin* wurde gefunden:

$C_6H_8O_6 + 3\,NO_6H = C_6H_2(NO_6H)_3 + 2\,H_2O_2$ +13,0 od. $+4,3\times3$
$C_6H_8O_6$ gelöst + $3NO_6H$ verd. = $C_6H_5(NO_6H)_3$ rein + Wasser —10,0
oder $-3,3\times3$,

ein negativer Werth, welchen die Lösungswärme des Nitroglycerins nicht compensiren kann.

Ferner für den *Mannit*:

$C_{12}H_{14}O_{12}$ rein + $6\,NO_6H = C_{12}H_2(NO_6H)_6 + 6\,H_2O_2$ +21,2 od. $+3,5\times6$
$C_{12}H_{14}O_{12}$ gel. + $6\,NO_6H = C_{12}H_2(NO_6H)_6 + 6\,H_2O_2$ —17,1 od. $-2,9\times6$

Die Theorie des Gleichgewichtes bei der Aetherification scheint sich nach diesen Untersuchungen in allen Fällen auf dieselben Grundprincipien zu stützen. Eine Untersuchung der Haloidäther wird die Kenntniss dieser Erscheinungen noch weiter fördern. (C. r. 82. 356.)

Kleine Mittheilungen.

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln auf Glas; von Lenoir. So gross auch die Vortheile sind, welche die Fabrication von Silberspiegeln im Vergleich mit dem Amalgamirverfahren darbietet, so sind doch die auf solche Weise erzeugten Spiegel nicht frei von Fehlern. Dieselben bestehen namentlich in Folgendem. Zuvörderst besitzen die Silberspiegel im Vergleich mit den durch Zinnamalgam hergestellten einen etwas gelblichen Farbenton, wodurch ihr Gebrauch schon eingeschränkt wird. Ferner haftet das Silber am Glase nicht vollkommen fest; es geschieht nicht selten, dass der metallische Ueberzug im Sonnenlichte sich löst, wodurch eine mehr oder weniger grosse Glasfläche blossgelegt wird. Endlich ist es nicht zu vermeiden, dass der Silberüberzug sich mit der Zeit schwärzt, was selbst dann eintrifft, wenn er gut mit Firniss überzogen war. Alle diese Uebelstände sollen vermieden werden, wenn man, wie Vf. vorschlägt, das zu versilbernde Glas zuvor mit einer verdünnten Auflösung von Quecksilbercyankalium benetzt. Bringt man dann die Versilberungsflüssigkeit darauf, so wird ein Theil des Quecksilbers abgeschieden, amalgamirt sich mit dem Silber und bewirkt dadurch ein viel festeres Anhaften des metallischen Ueberzuges am Glase. Die Wirkung ist momentan und die Ausführung eine sehr leichte. Ein so hergestellter Spiegel besitzt eine vollkommen weisse Farbe und giebt viel schönere und reinere Bilder als alle auf anderem Wege erzeugten. Die Uebelstände des Schwarzwerdens durch schwefelwasserstoffhaltige Gase und des Ablösens sollen, wie eine zweijährige Erfahrung gelehrt hat, vollständig vermieden sein. (Bull. Soc. d'Enc. [3] 3. 19.)

Sauerstoffbedarf und gährungserregende Fähigkeit der Hefenpilze, von Ad. Mayer. In Folge der Brefeld'schen Beobachtungen haben folgende Fragen eine besondere Wichtigkeit erlangt: „Können die Hefezellen wachsen und sich vermehren bei Abschluss des freien Sauerstoffes?“ und „Giebt es überhaupt Organismen, welche, ohne gleichzeitig wirkliche Oxydationserscheinungen zu vollziehen, das Phänomen des Wachsthumes zeigen? Ist das Wachsthum (Neuanlage u. Erweiterung von zelligen Gebilden) an sich durch Sauerstoffathmung direct bedingt?“ und „Können Hefezellen gähren während ihrer normalen Vegetation bei Gegenwart von Sauerstoff?“ Nach Brefeld lässt sich das Leben der Hefezelle in zwei Stadien verlegen, von denen das eine

nothwendige, bei Zutritt von Sauerstoff sich vollziehende, der normale Vorgang der vegetativen Vermehrung, das andere facultative, bei Abschluss von Sauerstoff sich vollziehende, der pathologische Vorgang der Vergährung ist.

In welcher sinnreichen u. durchdachten Experimentation der Vf. zu Resultaten gelangt, welche von den Brefeld'schen Beobachtungen divergiren, referirt der vorliegende Nachtrag. Vf. kommt darin zu dem Schlusse, dass ein und dieselbe Hefenzelle wachsen und zugleich Gährung erregen kann, dass sie aber auch nicht gehindert ist, unter gewissen Versuchsbedingungen zu wachsen ohne zu gähren, oder zu gähren ohne zu wachsen. Am Schlusse legt der Vf. die Erfolge seiner neuen Beobachtungen in folgende Aufstellungen zusammen:

1. Die Athmung von freiem Sauerstoffe ist nicht für alle niedrigsten Organismengruppen nothwendig, damit diese die Erscheinungen des Zellwachsthums und die Zellvermehrung zeigen.

2. Beim Bierhefepilze kann auch — so weit bis jetzt die Untersuchungen reichen — bei Abschluss von Sauerstoff ein weiteres Wachsthum Statt finden; allein dasselbe ist jedenfalls sehr unbedeutend, und von Zeit zu Zeit muss wieder Sauerstoffathmung Statt finden, damit die Entwickelung des Hefepilzes normal verläuft.

3. Dauert der vollständige Abschluss vom Sauerstoffe längere Zeit, so hört das Wachsthum des Hefepilzes gänzlich aus, aber dessen Lebensfähigkeit ist noch nicht erloschen. Dieselbe zeigt sich in der Gährungserregung.

4. Dauert der Sauerstoffabschluss noch länger fort, so werden die Veränderungen an den Hefezellen grösser und immer mehr äusserlich wahrnehmbar. Schliesslich hören die Zellen auf, Gährung zu erregen, und sind, normalen Bedingungen zurückgegeben, unfähig, von Neuem zu keimen oder irgend welche Lebenserscheinungen zu zeigen; sie sind ausgegohren und todt.

5. Durch reichliche und gleichmässige Sauerstoffzufuhr ist es möglich, die Hefepilze vegetiren zu lassen, ohne dass sie gleichzeitig Gährung erregen. Die Regel ist aber, dass sie, und zwar dieselben Individuen, zugleich gähren und eine mässige Sauerstoffathmung unterhalten, durch welch' letzteren Vorgang sie zum dauernden Wachsthum befähigt sind.

6. Die Gährung kann als eine Art Stellvertretung für die Sauerstoffathmung betrachtet werden, insofern sie bei lebenskräftigen Zellen um so mehr Platz greift, je vollständiger man die letztere unterdrückt und insofern die Gährungsbefähigung einem Organismus die Möglichkeit gewährt, längere Zeit bei Abschluss von Sauerstoff sein Leben zu bewahren. Allein die Stellvertretung jener inneren Athmung ist keine ganz vollständige, für alle einzelnen Functionen dauernd mögliche. (Nachtrag zu dem Lehrb. der Gährungschemie von Ad. Mayer; Pharm. Centralh. 17. 110.)

Technische Notizen.

Ersatz für Epine vinnet in der Gerberei, von Ettner. Um blind gewordene schwarze Leder zu reinigen, und um überhaupt geschwärzten Ledern einen erhöhten Glanz zu geben, werden dieselben in bestimmten Stadien der Zurichtung mit Lappen gerieben, welch letztere man mit verschiedenen, gewöhnlich säuerlichen Substanzen etwas anfeuchtet. Diese Operation des Ausreibens des geschwärzten Leders stammt aus Frankreich, woher auch der zum Ausreiben, resp. zum Befeuchten des Lappens dienende Stoff, der jetzt in besseren Zurichtereien noch immer angewendet wird, stammt. Es ist dies der Saft, welcher aus den reifen Früchten des Sauerdorns (Berberis vulgaris), in Oesterreich Weinscharl, in Süddeutschland Sauerach, in Frankreich Epine vinnet genannt, gepresst und dann vergähren gelassen wurde; er enthält als wirksame Bestandtheile Aepfelsäure, Bernsteinsäure und deren Aether, nebst einigen anderen Aetherarten und auch Alkohol. Alle Fabrikanten, welche von diesem Mittel je Gebrauch gemacht, waren mit dessen Wirkung sehr zufrieden.

Der hohe Preis dieses Materiales veranlasste den Vf., auf Ersatz desselben zu sinnen, und er fand glücklicher Weise einen solchen im reichlichen Maasse in den Früchten des Vogelbeerbaumes. Man sammelt die Vogelbeeren in unreifem Zustande, Ende August oder Anfangs September, wenn dieselben roth zu werden beginnen, eigentlich wenn sie hellroth sind, und presst dieselben aus. Die Presslinge werden mit etwas Wasser angemacht und noch einmal ausgepresst und der erhaltene Saft dem erst gewonnenen beigefügt, worauf man demselben pro Eimer (56 Lit.) 2,5 Kil. Traubenzucker zusetzt und das ganze in offenen Gefässen bei mässig warmer Temperatur der Gährung überlässt, welche bald eintritt. Gegen das Ende der Gährung, welches man an der verminderten Schaumbildung erkennen kann, zieht man die nun weinig riechende Flüssigkeit von dem Satze ab, füllt sie in reine verspundbare Gefässe und überlässt sie der Ruhe. Es wird sich hier ein fernerer Bodensatz bilden, von welchem man die nun klar gewordene Flüssigkeit abermals abzieht und für den Gebrauch in Flaschen füllt.

Dieser so erhaltene Vogelbeersaft ist ebenso vorzüglich für die Zurichterei wie der Berberitzensaft und auch viel ausgiebiger, weil dieser letztere im Zwischenhandel häufig genug mit Wasser oder mit verdünnter Essigsäure oder verdünntem Essigäther vermehrt wird. (Der Gerber 1875. 244; Polyt. Journ. 219. 184.)

Das chemische Holzstoff-Verfahren, von ALBERT UNGERER. Seit der Einführung der Holzschleiferei durch H. VOELTER in Heidenheim und ursprünglich auf dessen Veranlassung beschäftigte sich Vf. eingehend mit der Verwendung des Holzes zur Papierfabrication, und wurde von jahrelangen vergeblichen Versuchen, das geschliffene Holz auf eine nicht zu kostspielige, fabrikmässig ausführbare Weise schön weiss zu bleichen, auf Versuche geführt, das Holz auf chemischem Wege in seine Zellen zu zerlegen, resp. Cellulose darzustellen. Diese Versuche wurden allerdings oft längere Zeit unterbrochen, bis endlich Vf. sich im Jahre 1869 ganz speciell und ausschliesslich der Ausführung einer fabrikmässig ausführbaren und ebenso billigen als vollkommen rationellen Methode der Cellulosedarstellung widmete, welche ihm auch in hohem Grade gelungen ist, wie dies die im fabrikmässigen Betriebe gemachte Erfahrung bewiesen hat (1871. 720).

Dieses Verfahren unterscheidet sich von allen anderen und besteht im Allgemeinen darin, dass man das klein zerschnittene Holz in einer Reihe von stehenden cylindrischen Kochern mit Aetznatronlösung, welche in einem besonderen Kessel erhitzt wird, in der Weise behandelt, dass die Lauge durch das Holz von einem Kocher der Reihe nach zum anderen fliesst, und zwar unter den nöthigen Druck- und Temperaturverhältnissen, welche aber einen Druck von 6 Atmosphären nicht überschreiten, und schliesslich abgeleitet wird, um in einen besonders construirten Apparat, der sich durch vorzügliche Leistung bei billigen Anlagekosten und wenig Raumerforderniss auszeichnet, eingedampft und wieder auf Aetznatron weiter verarbeitet zu werden.

Dieses Kochen, richtiger Extraction des Holzes unter erhöhtem Drucke und bei steigender Temperatur, als auch das darauf erfolgende Auswaschen geschieht der Reihe der Kocher nach im Kreislaufe und stellt eine ganz gleichförmige, sichere und continuirliche Fabrication dar, wobei in regelmässigen Zeitintervallen je ein Kocher voll fertiger und ausgewaschener Holzstoffe aus dem Apparate genommen und eine Partie rohes Holz an dessen Stelle eingefüllt wird.

Die Inkrustationen und Intercellularsubstanzen des Holzes sind verschieden löslich und zeigen ein ungleiches Verhalten gegen die Lauge. Während einzelne Bestandtheile schon in reinem Wasser oder einer sehr schwachen Lauge bei 100° und darunter löslich sind, werden andere erst bei 120 bis 130° und in stärkerer Lauge in Lösung gebracht, und wieder andere erst bei noch höheren Temperaturen. Ebenso sind diese Stoffe zum Theil auch in sauren, andere in neutralen und in mehr od. weniger alkalischen Laugen löslich; beziehentlich werden solche durch die chemische Einwirkung in lösliche Verbindungen verwandelt.

Bei diesem Verfahren wird nur das frischeste Holz, das noch die am leichtesen löslichen Verbindungen und Bestandtheile enthält, mit der an freiem Natron schwächsten und an schon gelöstem Extract reichsten Lauge behandelt, wodurch das Natron vollends vollständig gesättigt und ausgenutzt wird, und in dem Maasse, als das Holz von Inkrustationen freier wird und nur noch schwerer lösliche Substanzen enthält, wirkt auch eine an freiem Natron stets zu- und an Extractgehalt stets abnehmende Lauge auf dasselbe ein, so dass der mehr extrahirte Holzstoff, und je mehr er sich der reinen Cellulose nähert, auch mit um so concentrirterer und reinerer Lauge zusammen kommt.

Der vollkommen von Inkrustationen befreite Holzstoff wird, ohne denselben aus den Kochern zu nehmen, nach Entfernung der Lauge nach demselben Principe mit Wasser behandelt, um auch von der noch anhängenden Lauge vollständig befreit zu werden. Durch eine eigenthümliche Construction des Apparates, und vermöge besonderer Einrichtung wird auch dieser Rest von Lauge in wenig verdünntem Zustande vollständig wieder gewonnen u. sofort zur Extraction des Holzes weiter verwendet, so dass gar keine verdünnten Waschwässer u. damit verbundener Sodaverlust entstehen, wie solches bei anderen Verfahren unvermeidlich ist, und es wird der Stoff auch weit sorgfältiger u. intensiver ausgewaschen, als dies im Holländer oder sonst einem complicirten Apparate der Fall ist, zudem ist bei dieser Waschmethode ein Stoffverlust absolut nicht möglich. Dieser Behandlung zu Folge gewinnt man aus einem bestimmten Quantum Holz auch mehr reine Cellulose, als sonst möglich ist.

Bei einer Production von täglich mindestens 80 bis 100 Ctr. trocken gedachten Stoffes u. nicht zu hohen Auslagen für Arbeitslöhne und Kohlen lässt sich nach dieser Methode der schönste, leicht bleichbare Holzstoff aus Fichtenholz zu nur 11 bis 12 Mk. pro 50 Kil. herstellen, und braucht dieser nur ungefähr 6 p. c. guten Chlorkalk, um gebleicht zu werden, wie er für gewöhnliches Druckpapier nöthig ist. (Pol. J. 219. 367.)

Ueber die Verwendung des Glycerins in der Gerberei und Lederbearbeitung, von P. UHLE. Es ist bemerkenswerth, dass das Glycerin, dessen Verbrauch auf anderen Gebieten der Technik beständig wächst, bisher noch eine ganz untergeordnete Rolle in der Lederbearbeitung spielt, während es seinen Eigenschaften nach anscheinend berufen ist, auch hier mannigfache Verwendung zu finden.

Das Glycerin, ein Nebenproduct der Seifen- und Stearinkerzenfabrication, lässt sich gewissermaassen als ein wässeriges Oel betrachten, welches, wie andere fetten Oele, die Eigenschaft besitzt, die Haut weich und geschmeidig zu machen, mit dem Vorzuge, weder einzutrocknen noch eine Schimmelbildung neben sich zu gestatten. Schon vor 15 Jahren, als das Glycerin noch keine allgemeinere Verwendung in der Technik gefunden hatte und noch sehr hoch im Preise stand, wurde vorgeschlagen, rohe Häute und Felle mit Glycerin einzuschmieren und sie dadurch für lange Zeit zu allen Verwendungsweisen tauglich zu halten. Man verfrachtet neuerdings in Südamerika u. Australien

Häute, die mit einer 2 procentigen Carbolsäurelösung behandelt und dann getrocknet werden, und es lässt sich gegen diese Methode nur aussetzen, dass dabei zwar die Haltbarkeit erzielt, aber die Häute nicht vor starkem Zusammentrocknen geschützt werden. Bestreichen der Aasseite mit Glycerin würde sowohl die Häute conserviren als auch geschmeidig erhalten. Da das Glycerin reichliche Mengen Carbolsäure auflöst, würde man mit einer Mischung von Glycerin und Carbolsäure (von letzterer vielleicht 2 p. c. der Glycerinmenge), was den ökonomischen Verbrauch dieser Mittel anbetrifft, jedenfalls besser fortkommen.

Carbolsäure bringt, mit der Haut in Berührung gebracht, ein wirkliches (Schnell-) Gerben hervor; Glycerin dringt in die Haut selbst ein, macht sie aufquellen und wirkt wie Spiritus, durch Wasserentziehung conservirend.

Um das Brechen des Leders, besonders des Treibriemenleders zu verhindern, genügt es nach Elsner, die schwach lohgar gegerbten Häute durch 24 Stunden in Glycerin zu legen und hernach trocknen zu lassen. Das Glycerin dringt in die Poren des Leders und erhält dieses, vermöge seiner Eigenschaft, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen, beständig weich und geschmeidig.

Von noch höherem Werthe muss das Glycerin als Schmiermittel für fertige Leder sein, wenn es den bekannten und gebräuchlichen Ledereinfettungsmitteln zugefügt wird, und in der That enthalten auch manche der käuflichen Lederschmiermittel und Wichsen Glycerin. Dickes Glycerin lässt sich sehr gut unter Dégras mischen, auch mit Fischthran, wenn dem Gemische ein wenig Salmiakgeist zugegeben und das Ganze damit zur Emulsion geschüttelt wird. Ein mit solchen u. ähnlichen glycerinhaltigen Fettmischungen getränktes Leder kann nicht leicht brüchig werden, auch ein Ueberfetten des Leders, durch welches später das Leder Oel ausschwitzt (ausschlägt), kann, wenn Glycerin mit dem Einfettungsmittel zugleich benutzt wird, nicht so leicht Statt finden, da das Glycerin, wie gesagt, das Zusammenschrumpfen des Leders verhindert, und also kein überflüssiges Oel herausgepresst wird.

Glycerin ist kürzlich von F. Kathreiner, auch zum theilweisen Ersatze des Eidotters in der Gerberei vorgeschlagen worden, und zwar sollen, wenn man für 100 Felle 50 Dotter gebraucht, statt dessen 25 Dotter, 125 C.-C. gutes Olivenöl und 100 C.-C. reines stärkstes Glycerin genommen werden. Diese geben, gemischt, leicht eine gleichförmige Emulsion, welche sorgfältig mit der beim Gerben nöthigen übrigen Gare gemischt und dann auch von der Haut gern aufgenommen wird. Eine solche Emulsion ist völlig haltbar und ebenso lässt sich auch durch Zusatz von Glycerin zum Eigelb letzteres für unbegrenzte Zeit im unverdorbenen Zustande aufbewahren; ebenso liesse sich die Kleienbeize durch Glycerin vor dem Umschlagen bewahren. Für alle diese Zwecke dürfte es genügen, das ein Mal gereinigte und eingedickte Glycerin (von 26—28°) zu verwenden, wie solches in guter Qualität von der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin hergestellt wird. Der Preis eines solchen Glycerins ist 70 Mk. per 100 Kilo; ein gutes helles Rohglycerin, das ca. 10 Mk. billiger ist, würde indess ebenso für die meisten Zwecke genügen.

Auch die Carbolsäure ist von genannter Fabrik zu beziehen, und zwar dürfte für die Bedürfnisse des Gerbers ausreichen eine 15—20proc. Säure zu verwenden, die 16 Mk. pr. 100 Kilo kostet; 50 proc. Carbolsäure kostet 38 Mk. per 100 Kilo. Bemerkenswerth ist, dass von der ganz rohen Carbolsäure im Handel Sorten vorkommen, die nur einige Procente Carbolsäure enthalten; man kaufe also von reellen Firmen und eine Säure von garantirtem Gehalte. (Ind.-Bl. 13. 78.)

Ueber Eieralbumin und Blutalbumin, von G. Witz. Bei den anhaltend hohen Preisen des Albumins und bei dem neuerdings zunehmenden Consum dieses Artikels in den Druckereien ist es nicht ohne Interesse, auf den Gehalt an reinem Albumin der beiden einzigen, in grösseren Mengen hierfür verfügbaren Rohmaterialien, des Blutes und der Hühnereier, zurückzukommen. Das Interesse bei den letzteren erhöht sich dadurch, dass ihr Consum durch die Industrie wesentlich dazu beiträgt, den Preis eines allgemein beliebten und für viele Kreise geradezu unentbehrlichen Nahrungsmittels erheblich zu steigern. Die bis jetzt bekannten Daten über die Bestandtheile der Eier gehen ziemlich weit auseinander; je nach der Grösse der letzteren. Schon das Bruttogewicht eines Eies schwankt zwischen 45 und 60 Grm.; ganz grosse Sorten ergaben sogar ein Gewicht von 69 Gr., die Schale zu 8, das Eiweiss zu 41, das Eigelb zu 20 Grm. gerechnet. Auch das Verhältniss zwischen Eiweiss und Eigelb ist wieder ein wechselndes, da im Frühjahre der Gehalt an ersterem, im Sommer der Gehalt an letzterem zunimmt, und erklären sich hierdurch doppelt die schwankenden Angaben über die Ausbeute der Eier an Eiweiss. Nach einigen Angaben liefern schon 26, nach anderen erst 49 Eier 1 Lit. Eiweissflüssigkeit. Dieselbe zeigt im frischen Zustande gemessen 6° B., nach dem Absetzen von 10 p. c. Unreinigkeiten noch $5^1/_2$° B., und liefert 1 Lit. von 12,5 bis zu 14 p. c. seines Gewichtes an trocknem Albumin. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 21. **Chemisches** **24. Mai 1876.**

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Explosion des Schiesspulvers, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Spring, Ueber die *Ausdehnung und die specifische Wärme der leicht schmelzbaren Legirungen* und deren Beziehungen zur Atomwärme. Folgende Legirungen wurden der Untersuchung unterworfen:

	ROSE	DARCET	WOOD	LIPOWITZ
Wismuth	48,902	49,247	55,74	49,89
Zinn	23,553	21,210	13,73	12,76
Blei	27,545	27,553	13,73	26,88
Cadmium	—	—	16,80	10,38
Formeln:	$Bi_7Sn_8Pb_4$	$Bi_{13}Sn_{10}Pb_{18}$	$Bi_4PbCd_2Sn_2$	$Bi_{11}Pb_8Sn_5Cd_4$

Die Rose'sche Legierung dehnt sich zwischen 0 und 30° regelmässig aus, von 30—40° ist die Ausdehnung stärker; hierauf zieht es sich zusammen u. nimmt bei 50 und 55° ein kleineres Volum ein als bei 0°; hierauf tritt wieder eine regelmässige Ausdehnung ein, doch ist das Volum bei 75—90° nicht grösser als bei etwa 40°. Hierauf tritt Schmelzung ein unter rascher Volumzunahme. — Das Darcet'sche Gemisch zeigt eine ähnliche Abnormität: Es dehnt sich bei 0—30° regelmässig aus, dann zieht es sich bei 40—45° zusammen; über 45° bis zum Schmelzpunkte erfolgt wieder Ausdehnung. — Das Wood'sche Gemisch zieht sich zuerst zwischen 0 und 30° zusammen, wo es sein Dichtigkeitsmaximum erreicht, von da dehnt es sich regelmässig aus und erlangt bei 50—52° das gleiche Volum wie bei 0°. Die Lipowitz'sche Legirung endlich dehnt sich bis 25° ein wenig aus, zieht sich darnach zusammen, so dass es bei 35° wieder sein Volum wie bei 0° einnimmt, erreicht zwischen 40 und 45° sein Dichtigkeitsmaximum und dehnt sich darauf wieder bis zu seinem Schmelzpunkte regelmässig aus.

Vergleicht man die Volumen mit den specifischen Wärmen, so erhält man folgende Tabelle:

ROSE			DARCET		
Temperatur	Volum	Spec. Wärme	Temperatur	Volum	Spec. Wärme
29,0°	1,00682	0,0474	29,0°	1,01485	0,0621
38,5	1,01295	0,0562	41,5	1,01600	0,0528
68,2	1,00700	0,0545	56,5	1,02493	0,0650
100,0	1,04500	0,0881	101,3	1,09980	0,8901
	LIPOWITZ.			WOOD	
28,0	1,0321	0,0634	53,25	1,00265	0,0575
50,0	1,00115	0,0544	93,0	1,03735	0,0918
90,5	1,05042	0,0625			

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass die Veränderungen der spec. Wärme parallel gehen mit den Veränderungen des Volumens und unabhängig sind von der Temperatur. Nach dem Schmelzen nimmt das Volum sprungweise zu u. ein Gleiches gilt für die spec. Wärmen. Man kann nun zwar nicht sagen, dass durch die Volumzunahme die spec. Wärme gemessen werden könnte, allein zwischen beiden herrscht doch ein unverkennbarer Parallelismus. Man hat die Veränderung der spec. Wärme bisher als eine directe Folge der Temperaturerhöhung angesehen, ohne auf die Volumveränderungen der Körper dabei Rücksicht zu nehmen. Wenn man nun aber sieht, dass die spec. Wärme eines Körpers bei Temperaturerhöhung kleiner werden kann, wenn nur dabei das Volum auch verringert wird, so ist es natürlich zu sagen, dass die spec. Wärme unmittelbar eine primäre Function des Volums und erst eine secundäre Function der Temperatur ist, wenn letztere dabei überhaupt einen reellen Einfluss besitzt. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 178.)

G. Wiedemann, Bemerkungen zu einigen Abhandlungen aus dem Gebiete des *Magnetismus und Galvanismus*. (Pogg. Ann. **157**. 257.)

Fr. Exner, Ueber den Einfluss der Temperatur auf das *galvanische Leitungsvermögen des Tellurs*. In dieser Abhandlung wird gezeigt, dass das eigenthümliche Verhalten des Tellur durch Temperaturerhöhung sein Leitungsvermögen zu vermehren seinen Grund in einer molecularen Structuränderung hat, die das Tellur beim Temperaturwechsel erleidet, desgleichen erklären sich aus demselben Grunde die Wendepunkte, die seiner Zeit Matthiessen in der Curve für den Widerstand des Tellur bei verschiedenen Temperaturen fand. Die Versuche zeigen auch, dass, abgesehen von den Folgen der Structuränderung sich das Tellur ganz normal wie die übrigen Metalle verhalten würde. (Wien. Anz. 1876. 53.)

Terquem und **Trannin**, Neue Methode zur schnellen Bestimmung des *Brechungsindex*. (Pogg. Ann. **157**. 302.)

A. Wichmann, Ueber *doppelt brechende Granaten*. (Pogg. Ann. **157**. 282.)

3. Anorganische Chemie.

S. Kern, Ueber die Einwirkung von *Magnesium auf Metallsalze*. (Forts. v. S. 100.) Die folgenden Angaben beziehen sich auf concentrirte Lösungen. Dieselben wurden mit Magnesiumdrath 30—40 Stunden lang in Berührung gelassen. Bleinitrat scheidet rasch metallisches Blei in Form eines feinen Pulvers ab, welches sich dann mit Bleihydrat bedeckt. Strontiumsalze werden langsam zersetzt. Chlorstrontium gab nach 2 Tagen einen weissen Niederschlag, welcher aus Strontiumhydrat bestand. Die Zersetzung muss also nach folgender Gleichung eingetreten sein:

$$SrCl_2 + Mg + 2H_2O = Sr(OH)_2 + MgCl_2 + H_2.$$

Quecksilberchlorid giebt einen grauweissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen roth wird. Derselbe ist eine dritte Form des Quecksilberoxydes, welches bis jetzt als gelbes u. rothes Pulver bekannt ist. Die Reaction ist

$$HgCl_2 + Mg + H_2O = HgO + MgCl_2 + H_2.$$

Mit Platinchloridlösung entwickelt Magnesium rasch Wasserstoff; nach 20—25 Stunden ist ein schwarzer Niederschlag entstanden, welcher aus fein vertheiltem Platin (Platinschwarz) und Platinoxyd, PtO_2, besteht. Lässt man diesen Niederschlag einige Stunden lang in Berührung mit Wasser, so entsteht Platinhydrat, $Pt(OH)_4$. — Eisenchloridlösung wird durch Magnesium rasch zersetzt zu Eisenoxydhydrat:

$$Fe_2Cl_6 + 3Mg + 6H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3MgCl_2 + 3H_2.$$

Zinksalzlösungen entwickeln Wasserstoff: Chlorzink giebt nach 48 Stunden einen geringen Niederschlag von Zinkhydrat. — Natriumchlorid giebt unter Wasserstoffentwickelung Natriumhydroxyd. (Chem. N. **33**. 112.)

R. Zdrawkowitsch, Ueber die *Darstellung von Platinschwarz* durch Einwirkung von Glycerin auf Platinchlorid. Wenn man Platinchlorid mit Glycerin kocht, so wird die Lösung bald dunkelroth (Reduction des Platinchlorids zu Chlorür); nach einigen Augenblicken entsteht ein schwarzer Niederschlag von fein vertheiltem Platin, welcher in der Flüssigkeit suspendirt ist, aber sich bald am Boden des Gefässes ansammelt. Nach dem Waschen und Trocknen erscheint das Pulver mehr grau als schwarz. Das so erhaltene Platinschwarz ist wenig activ. Wenn man aber bei der Reaction Kali mitwirken lässt, so erhält man ein Präparat von sehr energischer katalytischer Wirkung. Am besten nimmt man 15 C.-C. Glycerin von 25—27° B. und 10 C.-C. Kalilauge von 1,08. Man schüttelt ein wenig, um beide Flüssigkeiten zu mengen, erhitzt und setzt, sobald das Sieden beginnt, Tropfen für Tropfen 3 bis 5 C.-C. mässig verdünntes Platinchlorid hinzu. Fast augenblicklich schlägt sich das Schwarz nieder. Man setzt das Sieden einige Minuten fort, lässt absetzen, decantirt, wäscht abwechselnd mit heisser Chlorwasserstoffsäure und Wasser und trocknet. Wenn man mehr Kalilauge anwendet als angegeben, so bildet sich ein Platinspiegel. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 198.)

C. Friedel u. **J. Guérin**, Ueber einige *Titanverbindungen*: Titanoxychlorid, $Ti_2O_2Cl_2$, und Titansesquioxyd, Ti_2O_3. (C. r. **82**. 509; C.-Bl. 1875. 34.)

4. Organische Chemie.

H. Gal und **A. Etard**, Ueber die *Entstehung wasserfreier Säuren* aus der fetten und aromatischen Reihe durch *Einwirkung von Phosphorsäure auf die Hydrate*. Alle Versuche, die Anhydride der organischen einbasischen Säuren auf directem Wege zu gewinnen, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Die Thatsache, dass es nicht gelingen wollte, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid das Wasser aus den Hydraten der fetten und aromatischen Säuren abzuscheiden, war bekanntlich für Gerhardt maassgebend, um die Ansicht aufzustellen, dass das Wasser in diesen Verbindungen nicht präexistirt; deshalb verdoppelte er die Formeln der Anhydride u. gewann ein wichtiges Argument zur Stütze seines Systemes. Schon vor den Versuchen Gerhardt's, durch welche dieser es ermöglichte, die Anhydride der einbasischen organischen Säuren darzustellen, gelang es Deville, wasserfreie Salpetersäure durch Einwirkung von trocknem Chlor auf trocknes salpetersaures Silber zu bereiten. Indess bietet dieses Verfahren grosse Schwierigkeiten dar und verlangt äusserste Vorsicht. Neuerlich hat Berthelot durch Modification eines von Weber angegebenen Verfahrens die wasserfreie Salpetersäure durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäurehydrat in einer so einfachen Weise darzustellen gelehrt, dass der Versuch sich sogar zu einem Vorlesungsversuche eignet.

Wenn man auf Phosphorsäureanhydrid krystallisirbare Essigsäure tropfenweise einwirken lässt, so wird letztere sofort zerstört und verwandelt sich in eine kohlige Masse. Verfährt man aber in umgekehrter Weise, so beobachtet man nur eine geringe Temperaturerhöhung, vorausgesetzt, dass man das Anhydrid rasch in der flüssigen Säure vertheilt. Durch Destillation des Gemenges erhält man dann Essigsäureanhydrid, allein die Ausbeute ist immer nur eine sehr geringe, weil das Anhydrid selbst durch die Phosphorsäure zersetzt wird. Eine der Hauptbedingungen, wenn der Versuch gelingen soll, ist, die Flüssigkeit fortwährend heftig zu schütteln, um das Product gewissermaassen zwischen zwei Reactionen zu fassen, nämlich zwischen der, durch welche es entsteht, und der, durch welche es wieder zerstört wird. Am besten verfährt man in folgender Weise. Man bringt in eine verhältnissmässig grosse Retorte 60 Grm. Eisessig (Sdp. 120°) und fügt allmälig ungefähr 30 Grm. Phosphorsäureanhydrid hinzu, indem man es in kleinen Mengen in die vorher durch Schütteln in lebhafte Rotation versetzte Flüssigkeit fallen lässt. Bald färbt sich die Phosphors., welche gar nicht zu reagiren scheint, schwach braun und die Flüssigkeit erhitzt sich etwas. In diesem Momente destillirt man rasch, bis die aufgeblähte Masse keine Dämpfe mehr giebt. Das erste Destillat besteht aus Essigsäureanhydrid, gemengt mit einer grossen Menge Hydrat; man rectificirt und erhält das Anhydrid, indem man die zwischen 136 und 138° übergehende Fraction auffängt. Auf diese Weise erhält man aus den oben angegebenen Mengen ungefähr 3 Grm. reines Anhydrid. Diese Menge bleibt weit hinter der theoretischen zurück. Uebrigens ist die Reaction allgemein und nicht blos auf fette Säuren, sondern auch auf aromatische anwendbar, was Vf. wenigstens für die Benzoësäure constatirt. (C. r. **82**. 457.)

A. Butlerow, Ueber die *Umwandlung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe in die zugehörigen Alkohole*. (Ann. Chem. **180**. 245; C.-Bl. 1876. 147.)

J. A. Lebel, Ueber den *rechtsdrehenden Amylalkohol* Bakhoven's. Nach Bakhoven ist in dem käuflichen Fuselöl ausser dem Linksalkohol und dem inactiven Alkohol noch ein rechtsdrehender enthalten (1873. 643). Diesen soll man erhalten durch Einwirkung von Natronhydrat oder Schwefelsäure. Vf. hat diese Versuche wiederholt, aber den betreffenden Alkohol nicht erhalten. Destillirt man das Fuselöl über Natron, so vermindert sich sein Rotationsvermögen bei jeder Destillation, bis es endlich ganz verschwindet, übereinstimmend mit den Beobachtungen von Chapman. Nach Bakhoven soll man dann bei Fortsetzung der Destillation einen rechtsdrehenden Alkohol erhalten, der bei 133—134° siedet. Chapman aber, welcher die Einwirkung des Natrons bis an das Ende fortgesetzt zu haben scheint, hat weder eine Erhöhung des Siedepunktes noch das Auftreten eines rechtsdrehenden Productes wahrgenommen. Bei den Versuchen des Vf's. hatte sich nach 6 Destillationen das Rotationsvermögen des Alkohols um $^2/_3$ vermindert, und der Siedepunkt blieb während dessen immer auf 127—129°. Allein es blieb ein Rückstand, welcher bei 16° siedet, in Schwefelsäure löslich u. daraus wieder durch Wasser abzuscheiden war. Dieser Rückstand bestand aus Amyläther, welcher bekanntlich rechtsdrehend ist. Hiernach scheint es möglich, dass Bakhoven ein bei 133—134° siedendes Gemenge dieses Aethers mit inactivem Amylalkohol unter den Händen gehabt hat. — Was die zweite von Bakhoven angegebene Methode zur Abscheidung seines rechtsdrehenden Alkohols betrifft, so hat er das rohe Fuselöl fractionirt und nur die zwischen 125 und 135° siedende Fraction benutzt; er giebt nicht an, dass er sie mit Kalilauge behandelt habe, um die Aether, die sich in dem rohen Fuselöle finden, zu zerstören. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure erhielt er dann immer zwei Schichten, von denen die eine ölige ein Salz und einen linksdrehenden Alkohol lieferte, während man aus der anderen wässerigen ein Salz und einen rechtsdrehenden Alkohol,

dessen Siedepunkt nicht angegeben ist, erhielt. Vf. hatte einen sehr reinen, zwischen 127 und 129° siedenden Amylalkohol, welcher völlig frei von fetten Aethern war, zur Verfügung. Diesen mischte er mit steigenden Quantitäten Schwefelsäure, aber keines der Gemenge gab zwei verschiedenartige Schichten. Somit konnte er die weiteren Angaben Bakhoven's nicht prüfen. — Der von Bakhoven angegebene Körper differirt von den vier bekannten u. theoretisch möglichen Alkoholen. Es würde sich an die Existenz dieses Körpers das höchste Interesse knüpfen, allein dieselbe ist eben durch Bakhoven nicht genügend festgestellt. Es wäre wenigstens erforderlich, dass er noch einige genauere Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften seines Productes machte. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25** 199.)

Nevole, *Umwandlung des tertiärprimären Isobutylglykols in Aldehyd.* Diese Umwandlung erfolgt, wenn man den Glykol mit Wasser erhitzt. Aethylglykol giebt mit überschüssigem Wasser auf 200—210° erhitzt unter denselben Umständen gewöhnlichen Aldehyd. Durch diese Thatsache erklärt Vf. die lange bekannte Thatsache, dass die Bromüre des Aethylens, normalen Butylens und Isobutylens sich durch die Einwirkung von Wasser bei 160—200° in die entsprechenden Aldehyde verwandeln. Er hat ferner die *Einwirkung des Wassers auf Glycerin* studirt u. die Entstehung eines aldehydartigen Körpers beobachtet, welcher indess noch nicht isolirt werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 289.)

S. Cloëz, Ueber das *Oel von Elaeococca* und die feste Modification desselben, welche durch Einwirkung von Licht entsteht. In einer früheren Mittheilung (1875. 690) hat Vf. bereits auf die eigenthümliche Wirkung hingewiesen, welche das Licht auf dieses Oel ausübt. Frisch gepresstes Oel bleibt in der Dunkelheit vollständig unverändert, selbst bei Temperaturen unter 0°. Setzt man es dagegen in Röhren eingeschmolzen dem Lichte aus, so verdickt es sich bald und nimmt schon nach einigen Tagen eine butterartige Consistenz an; schliesslich steigt der Schmelzpunkt bis auf 32°. Dabei zeigte sich, dass die am meisten brechbaren Strahlen die wirksamen sind, indem man die Versuche unter Anwendung verschieden gefärbter transparenter Schirme ausführte. Das verdickte Product ist völlig neutral. — Wenn man das flüssige Oel unter Abschluss der Luft mit seinem doppelten Gewicht einer 5proc. alkoholischen Kalilösung erhitzt, so tritt Verseifung ein. Die Seife giebt mit einer Lösung von Phosphorsäure behandelt Glycerin und ein Gemenge von zwei fetten Säuren, von denen die eine bei gewöhnlicher Temperatur fest, die andere flüssig ist. Man trennt beide durch Abpressen mittels Filtrirpapier und reinigt die feste durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol. Die flüssige dagegen, welche sich nicht vollständig von der festen trennen lässt, bindet man an Kalk, behandelt die Kalkseife mit Aether und zersetzt sie dann durch Chlorwasserstoffsäure. Die feste Säure ist eine neue Säure u. wird von dem Vf. *Margarolsäure* genannt. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 48°, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, flüssigen Kohlenwasserstoffen und Alkohol leicht löslich; verändert sich rasch durch Absorption von Sauerstoff und geht dabei in eine weiche durchscheinende Masse über, welche mit der Zeit harzig erhärtet. Nach 14tägiger Einwirkung der Luft hatte sich bei einem Versuche eine Gewichtszunahme von 8,5 p. c. ergeben. In Röhren eingeschmolzen oder unter Wasser lässt sich die Margarolsäure unverändert aufbewahren. Sie besteht aus 71,50 C, 10,94 H und 17,56 O. Hieraus sowie aus der Analyse ihrer Salze ergaben sich die Formeln $C_{34}H_{30}O_6$ resp. $C_{34}H_{29}O_5RO$. — Die flüssige Säure, in der angegebenen Weise gereinigt, unterscheidet sich ebenfalls durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten von den bekannten fetten Säuren. Vf. nennt sie *Elaeolsäure.*

Wenn man das durch Licht fest gewordene Oel in derselben Weise wie das ursprüngliche behandelt, so erhält man ein Gemenge von fetten Säuren, unter denen sich keine flüssige mehr findet. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol lässt sich eine bei 72° schmelzende Säure abscheiden, für welche Vf. den Namen *Stearolsäure* vorschlägt. Dieselbe enthält 74,30 C, 11,16 H und 14,54 O. Sie lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren, wird aber bei gewöhnlichem Luftdrucke erhitzt unter Entstehung kohliger Producte zerstört. Hierbei entsteht eine flüssige, noch nicht näher untersuchte Verbindung. (C. r. **82**. 501.)

Th. Morawski, Ueber die Einwirkung von *Chlor auf citraconsaures u. mesaconsaures Natrium.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 369. 392; C.-Bl. 1875. 500.)

P. P. Bedson, Ueber einige *Verbindungen des Aethers mit wasserfreien Metallchloriden.* (Ann. Chem. **180**. 235; C.-Bl. 1876. 69.)

A. Müntz, Ueber den *reducirenden Zucker der Rohzucker.* (C. r. **82**. 517.)

P. Schützenberger, hat *Rohrzucker* mit seinem dreifachen Gewicht Barythydrat und Wasser 48 Stunden lang auf 150—160° erhitzt und denselben zum grösseren Theile, über 60 p. c., *in Milchsäure umgewandelt.* Diese Ausbeute ist beträchtlich höher als bei dem Versuche van Hoppe-Seyler, welcher durch Einwirkung von Natron auf Traubenzucker nur 10—20 p. c. Milchsäure erhielt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 289.)

Berthelot, Ueber das *Rotationsvermögen des Styrols.* Vf. hat vor einigen Jahren angegeben, dass das Styrol aus Styrax ein Rotationsvermögen besitzt. Er hat dabei nur von

der reinen Substanz und nicht von dem Rohproduct gesprochen. Nachdem Van't Hoff aus theoretischen Gründen die Möglichkeit dieser Thatsache in Abrede gestellt, hat Vf. seine Versuche wiederholt. Es wurden etwa 100 Grm. des reinen Kohlenwasserstoffes gewonnen, welcher bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{16}H_8$ zeigte. Auch jetzt erwies sich der Körper als activ und man fand für das gelbe Licht $\alpha_D = -3{,}1$ und $-3{,}4$. Diese kleine Differenz scheint durch die Gegenwart von etwas inactivem Styrol bedingt zu sein. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 157.)

Th. Carnelley, Ueber *Tolylphenyl*, einen neuen Kolenwasserstoff. (Journ. Chem. Soc. [2] **14**. 13; C.-Bl. 1876. 53.)

H. Limpricht, Ueber die *Constitution der drei Amidosulphobenzolsäuren.* (Ann. Chem. **180**. 88; C.-Bl. 1875. 325. 676.)

C. Goslich, Ueber die *Parabromsulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. **180**. 93; C.-Bl. 1875. 309. 676.)

F. Beilstein, Ueber *Dichlorbenzoësäuren.* (Ann. Chem. **179**. 257.)

J. Tscherniak, Ueber die *Methylnitrolsäure* (Ann. Chem. **180**. 166; C.-Bl. 1875. 162.)

Ch. Girard u. **Ed. Willen,** Beobachtungen über einige Metamorphosen der *methylirten Rosaniline.* Bekanntlich hat Hofmann Monomethylrosanilin (sehr rothes Violet) durch Oxydation des Methylanilins durch Chlorkupfer dargestellt und auf ähnliche Weise aus Dimethylanilin Trimethylrosanilinmethylat erhalten:

$$3C_6H_5(CH_3)HN + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)N_3.H_2O + 2H_2O \text{ und}$$
$$3C_6H_5(CH_3)_2N + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3OH + 2H_2O.$$

Ein Gemenge von Methyl- u. Dimethylanilin könnte hiernach Trimethylrosanilin erzeugen, was der Versuch in der That bestätigt hat.

$$C_6H_5(CH_3)HN + 2C_6H_5(CH_3)_2N + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3H_2O.$$

Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Rosanilin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung auf Trimethylrosanilinmethylat einwirken lässt. Die frische Lösung ist blau, wird jedoch nach und nach immer röther und erreicht endlich einen rothvioletten Ton; sie enthält alsdann Mono-, Di- und Trimethylrosanilin, aber keine Methylate (Ammoniumverbindungen) mehr.

$$C_{20}H_{19}N_3.H_2O + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.2CH_3OH = C_{20}H_{17}(CH_3)_3N_3 + C_{20}H_{16}(CH_3)_3 + 3H_2O$$

und

$$2C_{20}H_{19}N_3.H_2O + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.2CH_3OH = 2C_{20}H_{18}(CH_3)N_3 + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 4H_2O.$$

Aus diesen Versuchen ersieht man, wie beweglich die äusseren Methylgruppen (Ammoniumgruppen) der Methylrosaniline sind. Eine ähnliche Wanderung des Methyls findet vielleicht auch bei den Ammoniumverbindungen des Anilins Statt und die Vff. haben das Studium des Anilins auf Dimethylanilinchlormethylat (Phenyltrimethylammoniumchlorid) $C_6H_5(CH_3)_2N.CH_3Cl$ begonnen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 200; Ber. Chem. Ges. **9**. 359.)

A. Rosenstiehl, Ueber *Anilinschwarz.* Vf. bemerkt unter Bezugnahme auf die Publication von Guyard (S. 120), dass die Entstehung von Anilinschwarz durch Einwirkung von Vanadinsalzen zuerst von Lightfoot angegeben worden ist. Derselbe hat in einer Arbeit „über den Einfluss des Kupfers bei der Bildung von Anilinschwarz" erwähnt, dass auch Vanadin, Uran und Eisen die Erzeugung von Schwarz bewirken und zwar werde das intensivste Schwarz durch das erstgenannte Metall erhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 291.)

Stenhouse hat, wie Graebe mittheilt, das *Diphenylendisulphid* bereits zwei Jahre früher als Kekulé und Szuch (1874. 231) unter den Producten des sulphobenzols. Natrons gefunden. (Ann. Chem. **180**. 234.)

G. H. Beckett u. **C. R. A. Wright,** Ueber *isomere Terpene* u. deren Derivate. 5. Theil. (Journ. Chem. Soc. [2] **14**. 1; C.-Bl. 1876. 54.)

C. Liebermann und **W. Hammerschlag,** Ueber *α-, β-Dinitronaphtalin.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 333.)

C. Liebermann und **F. Giesel,** Ueber *Chrysamminsäure* u. *Chrysazin.* Schluss von S. 131. Was die Vff. bei ihrer früheren Mittheilung als wahrscheinlich bezeichnet hatten, dass nämlich das directe Nitrirungsproduct des Chrysazins, nicht aber das der Chrysophansäure Chrysamminsäure sei, hat sich durch diese Fortsetzung der Untersuchungen als richtig herausgestellt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 329.)

J. Jobst und **O. Hesse,** Ueber *Verbindungen von Phenol mit neutralen Chininsalzen.* Ausser den bereits 1875. 439 erwähnten Verbindungen haben die Vff. noch folgende dargestellt: Phenolschwefels. Chinin, Chininphenolchlorhydrat, Chininphenolbromhydrat. (Ann. Chem. **180**, 248.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves,** Ueber das *Weihrauchharz.* (Ann. Chem. **180**, 253; Chem. Soc. [2] **14**. 175; C.-Bl. 1876. 54.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ritthausen, Ueber *Vicin*, Bestandtheil der Wickensamen. Die früher vom Vf. erwähnte Substanz aus den Wickensamen, welche er für dem Asparagin ähnlich erklärte (1873. 667) ist jetzt von ihm näher untersucht worden. Es hat sich gezeigt, dass die vermuthete Aehnlichkeit nicht existirt, sondern die Substanz ganz anderer Art und ihren Zersetzungsproducten nach ein eigenthümlicher Körper ist. Er nennt sie Vicin und giebt ihr Verhalten genauer an. Eine Schwefelsäureverbindung konnte in krystallinischem Zustande erhalten werden, welche bei der Analyse die Formel $2(C_{11}H_{18}N_{10}O_6),5SO_3$ giebt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 301.)

E. Masing, Ueber den *Alkaloidgehalt des Schöllkrautes* (Chelidonium majus). Von den beiden im Schöllkraute aufgefundenen Alkaloïden, dem *Chelidonin* und *Chelerythrin (Sanguinarin)* scheint das erstere vorzugsweise im gelben Milchsafte des Krautes, das letztere in grösserer Menge im röthlichen Milchsafte der Wurzel, ferner in den unreifen Schoten vorzukommen. Chelerythrin ist auch in einigen anderen Papaveraceen, so im rothen Milchsafte der Sanguinaria canadensis und in der Wurzel von Glaucium luteum aufgefunden worden. Ueber die chemischen Eigenschaften dieser Alkaloïde und ihre etwaigen genetischen Beziehungen zu einander ist bis jetzt nicht eben viel bekannt geworden, auch hat man bisher die pharmakologischen Wirkungen derselben keiner eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen; indessen kann man wohl voraussetzen, dass die medicinische Wirksamkeit des Schöllkrautes in engster Beziehung zu ihrem Alkaloïdgehalte steht. Vf. hat nun den Saft des Krautes, der Wurzel und später auch der Schoten in verschiedenen Wachsthumsperioden auf seinen Alkaloïdgehalt durch Titriren mit der Mayer'schen Kalium-Quecksilberjodidlösung geprüft u. gefunden, dass während des Beginnes der Blütheperiode zuerst ein merkliches Sinken und dann nach einigen Tagen ein bedeutendes Steigen des Alkaloidgehaltes Statt findet. Das junge, im Herbst gesammelte Kraut giebt dagegen ein beinahe stetiges Zunehmen des Alkaloïdgehaltes zu erkennen. Es lassen sich diese Vorgänge wohl am einfachsten erklären, wenn man die Alkaloïde als Vorläufer des Eiweisses auffasst und eine theilweise Umwandlung derselben in eiweissartige Substanzen annimmt. Letztere aber treten namentlich zur Zeit der Blüthe in bedeutender Menge auf, verbreiten sich schnell durch die ganze Pflanze u. werden hauptsächlich in den Ovarien angesammelt und verbraucht. Einen zweiten, zur Erklärung dieser Schwankungen wichtigen Factor bilden die Witterungsbedingungen. Bei feuchtem regnerischen Wetter bleibt die Production hinter der Consumtion zurück, man bemerkt ein Abnehmen des Alkaloïdgehaltes; bei trocknem, heissem und sonnigem Wetter dagegen halten sich Production und Consumtion fast das Gleichgewicht. Die Production überwiegt meist um ein weniges. Das Steigen und Fallen des Alkaloïdgehaltes tritt übrigens bei der Wurzel in stärkerem Grade hervor als beim Kraute. Dass endlich ein reicher u. sorgfältig gepflegter Boden die Alkaloïdproduction des Schöllkrautes wesentlich zu begünstigen scheint, ergiebt die — freilich nur an dem einzig vorhandenen Exemplare angestellte — Untersuchung der im botanischen Garten zu Dorpat cultivirten Pflanze. Der Alkaloïdgehalt der letzteren übertrifft in Blüthen, Schoten und Wurzel um etwa das Doppelte die um dieselbe Zeit in den entsprechenden Theilen der wildwachsenden Pflanze gefundene Alkaloïdmenge. (Arch. Pharm. [3] **8**. 224.)

Arc. Rajewsky, Ueber das *Vorkommen von Alkohol im Organismus*. Vf. versuchte den Verbleib eingespritzten Alkohols festzustellen und bediente sich zum Nachweise von Alkohol im Destillate der betreffenden Gewebe der Lieben'schen Jodoformreaction. Es stellte sich bald heraus, dass diese Reaction für den beabsichtigten Zweck nicht brauchbar sei, da die Destillate aller Organe u. Gewebe auch im normalen Zustande Jodoform geben. Das Destillat aus einer grösseren Menge Pferdefleisch, wiederholt rectificirt, bildet an der Luft Aldehyd; es scheint also Alkohol in den Geweben präformirt zu sein oder sich bei der Destillation zu bilden. (Med. C.-Bl. 1876. 159.)

H. Köhler, *Salicylsäure und salicylsaures Natron* physiologisch untersucht. (Medic. C.-Bl. 1876. 161. 195.)

Flückiger und **Hanbury**, Beitrag zur Geschichte der *Aconitine*. (Pharm. Centralh. 17. 50.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Sohnke, Ueber *Aetzfiguren an Steinsalzwürfeln* und über die von F. Exner angewandte Methode zur Erzeugung von Lösungsfiguren. (Pogg. Ann. **157**. 329.)

F. Wöhler, Ueber den *Pachnolith* von Grönland. Vf. fand unter einer Sendung Mineralien aus dem Kryolithlager von Grönland ein farbloses Mineral in grossen, körnig krystallinischen Massen, die an einzelnen Stellen, vorzüglich in Drusenräumen, zu regelmässigen Krystallen ausgebildet waren. Diese Krystalle erwiesen sich als identisch mit dem von

Knop beschriebenen Pachnolith. Die Analyse führte zu der Formel $Al_2Fl_3 + \begin{cases} NaFl \\ 2\,CaFl \end{cases} + HO$. (Ann. Chem. **180**. 231.)

7. Analytische Chemie.

E. H. Jenkins, Ueber den *Einfluss der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure mittels molybdäns. Ammons.* Nach Knop (1857. 691) entsteht in einer Lösung, welche Kieselsäure und viel Chlorammonium enthält, ein dem phosphormolybdäns. Ammon sehr ähnlicher citronengelber Niederschlag; ist kein Ueberschuss von Chlorammonium vorhanden, so erfolgt weder in der Kälte noch durch Erhitzen bis zum Sieden eine Fällung. Deshalb rathen die analytischen Lehrbücher bei der Phosphorsäurebestimmung etwa vorhandene Kieselsäure zuvor abzuscheiden. Vf. hat nun Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob Kieselsäure durch den Niederschlag des phosphormolybdäns. Ammons mit niedergerissen werden u. dadurch ein Fehler entstehen kann. Die erhaltenen Resultate aber zeigten, dass unter gewöhnlichen Umständen die Fällung der Phosphorsäure durch molybdäns. Ammon durch Anwesenheit von Kieselsäure nicht beeinträchtigt wird u. dass es daher nicht nöthig ist, dieselbe vorher abzuscheiden. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 237.)

A. Hilger, *Prüfung des Essigs auf freie Schwefelsäure.* In seiner früheren Mittheilung über diesen Gegenstand (1875. 489) empfiehlt Vf. zur qualitativen Prüfung auf Schwefelsäure im Essig den Rohrzucker u. zur quantitativen allein die Gewichtsanalyse. Er theilt darüber noch Weiteres mit. Vorschläge zur Erkennung freier Mineralsäuren im Essig existiren ausserdem von Strohl (1874. 616) und Witz (1875. 8). Die Methode von Strohl gründet sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Essigsäure und Löslichkeit desselben in Mineralsäuren. Der oxalsaure Kalk wird in dem zu prüfenden Essig durch Vermischen desselben mit gleichen Aequivalenten einer Lösung von essigsaurem Ammon und Chlorcalcium (1,5 Aeq. im Liter) erzeugt. Erinnert man sich zunächst daran, dass die Löslichkeit des oxalsauren Kalkes in Salzsäure und Schwefelsäure eine ausserordentlich verschiedene ist, dass ferner auch ein theilweises Verschwinden des oxalsauren Kalkniederschlages in vielen Fällen nicht beobachtet werden kann, so muss man der Methode mit einigem Misstrauen entgegen treten. Zahlreiche Versuche haben dieses Misstrauen bestätigt; nur bei Vorhandensein grösserer Mengen von Mineralsäuren ist die Strohl'sche Methode überhaupt brauchbar. — Mehr Beachtung verdienen die Vorschläge von Witz, welche darauf gegründet sind, dass Methylanilinviolet durch Essigsäure nicht verändert wird, sich dagegen mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. grünblau färbt, auch mit kleinen Mengen. Witz hält seine Methode für brauchbar, nicht nur beim qualitativen Nachweise, sondern auch bei volumetrischer Bestimmung der Mengen von Mineralsäuren neben Essigsäure mittels Normalnatron. Wird nämlich z. B. ein schwefelsäurehaltiger Essig in abgemessener Menge mit Methylanilinviolet versetzt u. allmählig Natronlauge (titrirte) zugesetzt, so wird die vorhandene grünblaue Färbung verschwinden, sobald die freie Schwefelsäure neutralisirt ist. Eine gemässere Versuchsweise, vom Privatassistenten R. Ludwig ausgeführt, sollte über die Brauchbarkeit dieser anscheinend einfachen Methode entscheiden. Es wurden zunächst käufliche, reine Essigproben mit Salzsäure u. Schwefelsäure in verschiedenem Procentgehalte versetzt, zur Prüfung der Veränderung der Farbe des Methylanilinviolettes benutzt. Die Resultate waren folgende: 1. Gewöhnliche, käufliche, reine Essigsorten von 2—4 p. c. Essigsäure verändern die Farbe des Methylanilinviolettes nicht, dagegen färben Essigsorten (sog. Essigsprite) das Violet blau. 2. Bei Gegenwart von $^1/_5$ p. c. Schwefelsäure färbt sich Methylviolet blau, $^1/_2$ p. c. Schwefelsäure enthaltender Essig färbt blaugrün, 1procentiger intensiv grün. 3. Salzsäure enthaltender Essig zeigt, beim Vorhandensein von $^1/_{10}$ p. c. Salzsäure, mit Violet sofort eine blaue Färbung, bei $^1/_5$ p. c. Salzsäure grüne u. endlich bei 1 p. c. Salzsäure verschwindet die Färbung des Violettes vollständig. Die angewandte Methylanilinvioletlösung enthielt in 100 Grm. Wasser 1 Centigrm. des trockenen Farbstoffes und ist in sehr kleinen Mengen, in wenigen Tropfen, anzuwenden. Weitere Versuche zeigten auf das Bestimmteste, dass beim Vorhandensein geringerer Mengen freier Mineralsäuren, $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ p. c., in welchem Falle Methylanilinviolet keine Veränderung hervorbringt, durch Verdampfen der Mischung die oben angeführten Färbungen deutlich bei der Concentration der Flüssigkeit zum Vorschein kommen. Essig, mit $^1/_{20}$ p. c. Schwefelsäure versetzt, giebt beim Verdampfen bei Gegenwart von Violet die Farbenübergänge von Violet zu blau, von Blau zu Grün je nach der Concentration. Zuletzt resultirt ein grünblauer Rückstand, der sich in Wasser mit schmutzig grünblauer Farbe löst. Analog verhielten sich Essigproben mit $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ p. c. HCl versetzt. Die Verdampfungsprobe gelingt am besten in der Weise, dass 25 C.-C. des zu prüfenden Essigs mit Zusatz von 2—3 Tropfen Methylanilinvioletlösung vorsichtig direct über der Flamme verdampft werden.

Die vorliegenden Versuche beweisen, dass die Witz'sche Methode unbedingt Beachtung verdient beim qualitativen Nachweise von Mineral-Säuren in Essig, jedoch mit den Modifi-

cationen hinsichtlich der auftretenden Färbungen. Bei käuflichen, schwächeren Speiseessigsorten wird demnach das Methylanilinviolet in der oben angedeuteten Weise mit Erfolg bei der Prüfung auf Mineralsäuren, speciell Salz- und Schwefelsäure angewandt. Weniger günstig gestalteten sich die Vorschläge von Witz, das Methylanilinviolet bei der volumetrischen Bestimmung der Mineralsäuren im Essig zu benutzen. Abgesehen davon, dass die Uebergänge der grünblauen, blauen Färbungen zu Violet ausserordentlich schwer scharf zu unterscheiden sind, zeigte sich die noch weitere, sehr unangenehme Erscheinung, die allerdings vorauszusehen war, dass die violette Färbung stets vor dem Neutralisationspunkte der Mineralsäure eintrat. Zahlreiche Versuche mit Essigsorten von verschiedenem Procentgehalte an Mineralsäuren gaben bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalnatron den Gehalt an Mineralsäuren niemals in annähernd richtigen Zahlen. (Arch. Pharm. [3] 8. 194.)

Ueber die Explosion des Schiesspulvers,

von

Berthelot.

Die Explosionsproducte des Schiesspulvers sind ausserordentlich verschieden: Sie bestehen aus Carbonat, Sulphat, Sulphit, Hyposulphit des Kaliums, aus Kohlenoxyd u. verschiedenen accessorischen Producten als Schwefelcyanammonium, kohlensaurem Ammoniak, Sumpfgas etc. Hieraus geht hervor, dass die Zersetzung eine sehr complicirte ist und die Metamorphosen wegen der kurzen Explosionsdauer und der mangelhaften Homogenität der Pulvermischung unvollendet sind. Diese Schwankungen scheinen weder die Explosivkraft noch die dabei entwickelte Wärmemenge in wahrnehmbarer Weise zu beeinflussen.

Nobel u. Abel, welche über diesen Gegenstand eine umfassende Untersuchung veröffentlicht haben (1874. 563), sprechen daher die Meinung aus, dass sich keine allgemeine Gleichung für die Explosion des Pulvers aufstellen lasse.

Gegen diese Meinung spricht sich Vf. aus. Er stellt zunächst die Fundamentalgleichungen auf Grund der von Nobel und Abel erhaltenen analytischen Resultate auf. Die englischen Pulversorten, mit denen die Genannten gearbeitet haben, nähern sich in ihrer Dosirung der einfachen Formel

$NO_6K + S + 3C$, welche verlangt: $NO_6K = 74{,}8$, $S = 11{,}8$ und $C = 13{,}3$.

Die Producte, welche bei der Explosion unter constantem Volum entstehen, können auf 6 reducirt werden, nämlich 3 feste: kohlensaures, schwefelsaures Kalium und Schwefelkalium, und 3 gasförmige: Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Vf. sieht von dem Hyposulphit ab, welches fast ganz nach der Explosion und auf Kosten des Schwefelkaliums unter Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes während der analytischen Behandlung entstanden zu sein scheint; er lässt ebenso zuvörderst die anderen nur in kleiner Menge auftretenden Producte ausser Acht. Unter jenen Hauptproducten aber existiren einfache Relationen:

1. der Stickstoff entspricht in allen Fällen einer vollständigen Reduction des Salpeters; N für $NO_6K = 11$ Gewichtsprocent.

2. Die Kohlensäure tritt in der fast constanten Menge von 25—27,5 p. c., im Mittel also 26,5 p. c. auf, was sehr nahe dem Verhältnisse $1^2/_3 CO_2$ für NO_6K entspricht.

3. Das Schwefelkalium (einschliesslich dessen, welches in Hyposulphit umgewandelt ist) variirt zwischen 11 und 15 p. c., im Mittel also 13 p. c., was fast $^1/_3$ des vorhandenen Kaliums entspricht: $^1/_3 KS$ für NO_6K.

4. Das schwefels. Kalium variirt zwischen 2,7 und 14. Das kohlens. Kalium zwischen 24 und 38 p. c. Aber diese Variationen sind nothwendig correlativ, weil die übrigen beiden Drittel des Kaliums in der Summe beider Salze wiedergefunden werde-

Untersuchen wir zunächst den Fall, bei welchem das Maximum von Carbonat auftritt. Dieses Maximum, welches mit einer sehr kleinen Menge Sulphat coincidirt, entspricht fast genau $^2/_3$ des Salpeters. Nun aber zeigen die Analysen in diesem Falle zugleich ein Maximum an Kohlenoxyd: 5,6 p. c., nahezu gleich $^1/_2$ CO für NO_6K, wonach das Maximum des Schwefels sich der Verbrennung entzogen hat.

Da alle diese Umstände correlativ sind, so können die analytischen Resultate, welche einer zu vernachlässigenden Menge von schwefels. Kalium entsprechen, durch die drei folgenden Gleichungen ausgedrückt werden, welche sich der Reihe nach auf $^1/_3$, $^1/_2$, $^1/_6$ Substanz beziehen.

(1) $NO_6K + S + 3C = KS + 3CO_2 + N$,
(2) $NO_6K + S + 3C = CO_3K + CO + CO_2 + N + S$,
(3) $NO_6K + S + 3C = CO_3K + 1^1/_2 CO_2 + N + S + {}^1/_2 C$.

Untersuchen wir nun den umgekehrten Fall, wo das schwefelsaurem Kalium im Maximum, also in der Menge von 12—14 p. c. auftritt, so entspricht dies fast genau $^1/_5$ des Salpeters, während das zugleich entstandene Carbonat etwas weniger als die Hälfte ausmacht. Das Kohlenoxyd sinkt dann auf 2,6 p. c., d. h. auf $^1/_4$ CO für NO_6K herab, während der freie Schwefel ganz zu verschwinden scheint.

Diese Relationen deuten ebenfalls auf regelmässige Reactionen hin, welche sich durch ein System von Gleichungen ausdrücken lassen, von denen zwei mit den vorhergehenden identisch sind, wenn man annimmt, dass sich die Gleichung (1) auf $^1/_3$, die Gleichung (3) auf etwa $^1/_2$ Substanz bezieht; dann würde die Entstehung des schwefelsauren Kaliums (4) $^1/_8$ Substanz und die Gleichung (5) $^1/_{12}$ Substanz entsprechen:

(4) $NO_6K + S + 3C = SO_4K + 2CO + N + C$
(5) $NO_6K + S + 3C = SO_4K + CO_2 + N + 2C$.

Diese 5 Gleichungen drücken die Grenzfälle aus, allein es ist leicht zu zeigen, dass ihre Combination auch annähernd die Mittelfälle umschliesst. Dieses System von Gleichungen ist daher der chemische Ausdruck für die Explosion des Pulvers, wenigstens so weit die Hauptproducte der Reaction in Frage kommen.

Abänderungen in der Dosirung haben, wenn sie in einer Vermehrung des Salpeters bestehen, eine Zunahme des schwefelsauren Kaliums und der Kohlensäure, sowie eine Vermehrung der Wärme zur Folge. Wenn der Kohlenstoffgehalt der Mischung grösser wird, so vermehrt sich das Kohlenoxyd und das Volum der permanenten Gase, während alles Uebrige gleich bleibt. Folgende Berechnung* giebt das Gasvolum und die entwickelten Wärmemengen, wobei das Zeichen Cal. diejenige Wärmemenge bezeichnen soll, welche 1 Kgrm. Wasser von 0 auf 1° erwärmt, während cal. die Wärmemenge bezeichnet, welche 1 Grm. Wasser entspricht. Die Vol. beziehen sich auf 0° und 760 Mmtr.

Nach	(1)	135 Gr.	entwickeln:	99,6	Cal.	1 Gr. Pulver:	738 cal.	und 331 C.-C.
„	(2)	„		105,9	„	„	784 „	249
„	(3)	„		116,5	„	„	860 „	208
„	(4)	„		106,4	„	„	788 „	249
„	(5)	„		126,9	„	„	940 „	165

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Reactionen, welche die meiste Wärme ent-

---

*Hierbei ist angenommen: $N + O_6 + K = NO_6K$ entw. + 97,0 Cal.
$S + O_4 + SO_4K$: +175,4; $K + S = KS$: +51,1
C (Kohlenstoff der Holzkohle) + O = CO : +14,0
$C + O_2 = CO_2$: +48,5; $C + O_3 + K = CO_3K$: +140,4.

wickeln, in Folge einer Art von Compensation zugleich diejenigen sind, welche das kleinste Volum Gas geben; diese Ungleichheit würde um ein wenig vermindert bestehen bleiben, wenn die Gase alle entwickelte Wärme zurückhielten. Die thermische und volumetrische Aequivalenz der Gleichungen (2) und (4), welche sich beide auf die Bildung von Kohlenoxyd allein oder mit Kohlensäure gemischt beziehen, ist beachtenswerth. Nach dieser Theorie müssen die Analysen, welche das Maximum von Carbonat geliefert haben, 781 cal. und 270 C.-C. Gas entsprechen; diejenigen, welche das Maximum Sulphat ergeben, 776 cal. und 267 C.-C. Alle diese Gasvol. entfernen sich nicht sehr von den 280 C.-C., welche von NOBEL und ABEL gefunden wurden.

Die aus den analytischen Resultaten berechnete Wärmemenge ist (abgesehen von dem Hyposulphit) in allen Fällen nahezu gleich, was ebenfalls mit den Versuchen übereinstimmt. Aber der absolute Werth übertrifft nach den Rechnungen des Vfs. um $^1/_{10}$ denjenigen, welchen NOBEL u. ABEL gefunden haben (702 Cal.), was hauptsächlich von einigen Fehlerquellen herrührt, welche bei den calorimetrischen Messungen der Genannten einen beträchtlichen Wärmeverlust zur Folge haben mussten. * In der That sind die von anderen Forschern (z. B. TROMENEC, ROUX und SARRAU) erhaltenen Zahlen höher und kommen der Theorie näher.

Von den folgenden Ergänzungsgleichungen gilt die eine für überschüssigen Salpeter:

$$5\,NO_6K + 3S + 8C = 3SO_4K + 2CO_3K + 6CO_2 + 5N : 1 \text{ Grm. entwickelt } 870 \text{ cal. und } 204 \text{ C.-C.}$$

und die andere für einen Ueberschuss von Kohle:

$$NO_6K + S + 6C = KS + 6CO + N.$$

1 Grm. eines Pulvers, welches diese Zusammensetzung hätte und in dieser Weise explodirte, würde nur 249 cal. entwickeln; aber durch Compensation würde es 510 C.-C. Gas geben.

Vf. knüpft hieran einige Betrachtungen über die *Dissociation*. Die Dissociation trägt nicht dazu bei, die Spannung der Gase während der Explosion selbst zu vermehren, sondern vermindert sie im Gegentheile wegen der Erniedrigung der Reactionstemperatur, welche eine Folge davon ist. Denn Vf. hat gezeigt (Ann. Chim. Phys. [4] **22**. 135), dass in allen Fällen directer Reaction durch die chemische Verbindung von Gasen zu gasförmigen Producten unter constantem Drucke eine Volumzunahme bewirkt wird, wenn die entstandenen Producte die durch ihre Verbindung entwickelte Wärme behalten. Umgekehrt muss die Dissociation immer eine Volumverminderung geben. Z. B. 1 Vol. Kohlenoxyd u. $^1/_2$ Vol. Sauerstoff würden 25 Vol. Kohlensäure geben, wenn keine Dissociation Statt fände. Ebenso würde man statt

---

*NOBEL und ABEL verbrannten das Pulver in einem sehr starkwandigen Cylinder aus Stahl, welcher bis zu 1 Kgrm. Pulver fassen konnte. Die Explosion geschah, nachdem der Cylinder fest verschlossen war, ausserhalb des Calorimeters. Derselbe wog 72,7 Kgrm. und schloss mehrere Hundert Grm. Pulver ein. Das Calorimeter enthielt etwa 10 Kgrm. Wasser. Man liess den Cylinder mehrere Stunden lang zum Ausgleichen der Temperatur in dem Wasser. BERTHELOT bemerkt hierzu, dass schon während der Explosion ausserhalb des Calorimeters ein Wärmeverlust Statt finden müsse. Ferner ist die Wassermenge viel zu klein im Verhältnisse zu einem so schweren Stahlcylinder, dessen Wände noch dazu eine ausserordentliche Dicke besitzen, so dass von einer gleichmässigen Vertheilung der Wärme selbst nach Verlauf einer Stunde wohl noch nicht die Rede sein kann. Aber eine so lange Dauer ist bei einem calorimetrischen Versuche an sich schon fehlerhaft, weil die Correction während der Abkühlung zu gross und zu unsicher ist. Ueberdies haben die genannten Forscher die Abkühlungsgeschwindigkeit ihres Systemes vor dem Versuche gar nicht studirt. Sie fanden auf diese Weise, wie oben erwähnt, 702 Cal. für 1 Grm. Pulver, welcher Werth übrigens noch durch die Ausdehnung des Gases auf 695 Cal. vermindert wird. TROMENEC fand 729—890, ROUX und SARRAU 729—810 je nach der Pulversorte. (C. r. **82**. 489. 490; nach einem Berichte von BERTHELOT und MORIN über die Untersuchungen NOBLE's und ABEL's.

20 Vol. Wasserdampf bei vollständiger Dissociation nur 1 Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Sauerstoff finden in Folge der Absorption von Wärme, die hierbei eintrete etc.

Zuletzt geht Vf. noch auf einige bei der Reaction entstehende accessorische Producte ein.

Das Schwefelcyankalium scheint durch folgende zwei Reactionen zu entstehen

$$\begin{cases} 8C + NO_6K = 6CO + C_2NK \text{ (entw. 35,7 Cal. bei } 0^0) \\ C_2NK + S_2 = C_2NKS_2. \end{cases}$$

Die Coexistenz von etwas Cyanür erscheint hiernach wahrscheinlich, ebenso wie die von Cyanat:

$$6C + NO_6K = 4CO + C_2NKO_2 \text{ (entw. } +78,5 \text{ bei } 0^0).$$

Aber das Cyanat muss alsbald durch den Wasserdampf in Carbonat, Kohlensäure u. Ammoniak zersetzt werden:

$$C_2NKO_2 + 4HO = CO_3K + CO_2 + NH_3 + HO \text{ (+ 9 Cal. bei höherer Temp.)}$$

Die Kohlensäure, das Ammoniak und das Wasser verbinden sich während der Abkühlung: dies scheint die Entstehungsursache des Ammoniumsesquicarbonates zu sein, dessen Nobel und Abel erwähnen. Ein Theil könnte übrigens auch aus dem Wasserstoffe der angewandten Holzkohle stammen.

Der Wasserdampf selbst, dessen Einfluss hier gedacht ist, kommt zum Theil aus dem hygroskopischen Wasser des Pulvers, zum Theil aus dem in der Kohle enthaltenen Wasserstoffe: seine Menge ist zu gering, um an den Hauptreactionen Antheil zu nehmen. Allein er ist immerhin die Ursache mehrerer accessorischen Reactionen. So entsteht auch der Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von Kohlens. und Wasser auf das Schwefelkalium:

$$KS + CO_2 + HO = CO_3K + HS \text{ (entw. + 13,6 bei hoher Temp.)}$$

Der freie Wasserstoff leitet seinen Ursprung aus der Einwirkung des Kohlenstoffes auf Wasser her:

$$C + HO = CO + H \text{ (entw. + 5 bei hoher Temp.)}$$

Das Sumpfgas endlich resultirt aus der pyrogenen Zersetzung der Holzkohle.

Vf. hat übrigens die Bildung des unterschwefligsauren Kaliums schon früher discutirt und gezeigt, dass dieser Körper nur in sehr geringer Menge vorhanden sein kann und wahrscheinlich während der Abkühlung nach folgender Gleichung entsteht:

$$2KS + 3SO_2 = S_2O_3K + 3 \text{ (entw. + 56,2 bei } 0^0.)$$

Hiernach wären das Schwefelcyankalium, das cyans. Kalium, der Wasserstoff und das Sumpfgas die ursprünglichen Producte, entstanden durch locale Wirkung und in Folge der raschen Abkühlung ihrer Zerstörung durch die übrigen Producte entzogen; das kohlensaure Ammoniak dagegen, der Schwefelwasserstoff und das Kaliumhyposulphit würden erst secundäre Producte sein, welche aus jenen während der Abkühlung entstehen. Noch sei hervorgehoben, dass alle hier beschriebenen Reactionen exothermisch sind.

Im Ganzen ergiebt diese Untersuchung Folgendes: Die Explosion des Pulvers führt zunächst zur Entstehung aller derjenigen Verbindungen, welche unter den Versuchsbedingungen beständig sind u. hauptsächlich aus Schwefelkalium, schwefels. Kalium, kohlensaurem Kalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserdampf bestehen. Die relativen Mengen dieser Körper variiren je nach den localen Umständen des Gemenges und der Entzündung. Wenn sie hinreichend lange mit einander in Berührung blieben, so würden sie auf einander einwirken und sich selbst in einen Endzustand überführen, welcher dem Maximum der entwickelten Wärmemenge entspricht, d. h. in den Zustand, welcher der Gleichung (5) entspricht, wonach Kohlensäure und Sulphat entsteht; aber die Abkühlung gestattet den Eintritt eines solchen Endzustandes nicht. Gleichwohl entsteht ein jedes dieser Producte

nach einem bestimmten Gesetze, und die chemische Transformation des Pulvers bei der Explosion lässt sich in allen Fällen durch ein System mehrerer sehr einfacher Gleichungen ausdrücken. (C. r. 82. 469.)

Kleine Mittheilungen.

Das photographische Diapositiv; von J. Schnauss. Anfangs wurden die photographischen Transparentpositivs fast nur anlässlich der Glasstereogramme erzeugt, in grösserem Formate fanden sie zuerst und fast ausschliesslich zu Vergrösserungszwecken Verwendung, in technischer Beziehung fast keine, obgleich sich auf diese Weise, entweder auf Milchglas oder auf gewöhnlichem Glase mit durchscheinender Hinterlage — etwa geöltes oder Seidenpapier — wunderschöne Lichtschirme und Fensterverzierungen bereiten lassen. Gegenwärtig hat das Diapositiv durch den Pigmentdruck eine grössere Wichtigkeit erlangt und es dürfte nicht ohne Interesse sein, die verschiedenen Darstellungsweisen und Zwecke des Diapositivs zu beleuchten. Die schönen transparenten Glasstereoskope von Ferrier, A. Braun u. A. wurden fast ausnahmslos mittels jodirten Albumins und Gallussäureentwickelung bereitet; die Belichtung geschah im Copirrahmen. Manche, wie Edwards, überzogen zuerst die Glasplatte mit jodirtem Collodion, nach dem Abwaschen der Schicht dann erst mit jodirtem Albumin und entwickelten mit Pyrogallussäure. Wie bei allen Albumin-Entwickelungsprocessen muss man zu diesen Diapositivs ein stark essigsaures Silberbad nehmen. Dieser ganze Process ist sehr scrupulös und mühsam, so dass dagegen die jetzige Darstellungsweise des Diapositivs mit Kohledruck als ein wahres Kinderspiel erscheint. Man versuchte daher auch bald mittels jodirten Collodiums ohne Albumin Diapositivs anzufertigen. Dies kann sowohl durch directes Copiren unter dem Negativ geschehen, oder mit der Copircamera. Ersteren Falles ist eine neue Collodiumtrockenplatte vorzuziehen, doch gelingt es auch bei einiger Vorsicht selbst mit feuchten Platten, deren sich Vf. häufig mit Vortheil bediente. Man bedarf dabei nur des Lichtes einer guten Petroleumlampe, welches durch einen Hohlspiegel, den man sich jedoch selbst aus mit Silberpapier überzogenem Pappdeckel zur Noth anfertigen kann, parallelisirt und auf das Negativ gelenkt wird, zwischen welchem und der feuchten Copirplatte man einige Streifen Cartonpapier anbringt, um die unmittelbare Berührung zu verhüten. Die Exposition beträgt nur wenige Minuten, selbst wenn man zweckmässiger Weise älteres Jodcollodium benutzt. Entwickelt wird mit Pyrogallussäure.

Collodiumtrockenplatten, nach irgend einer der älteren Methode bereitet, werden natürlich mit dem Negative in Contact gebracht und am Tageslichte kurze Zeit (wenige Sec.) belichtet. Die Entwickelung muss mit sauren Lösungen geschehen, wenigstens glaubt Vf. kaum, dass man mit alkalischer Entwickelung so klare und kräftige Diapositivs erhalten kann, als sie für die spätere Verwendung meist nöthig sind. Sämmtliche entwickelte Diapositivs leiden an dem Fehler des körnigen Niederschlages des Silbers, der bei starker Vergrösserung störend wirkt. Weit feinere Schwärzen erhält man durch directe Belichtung, also mittels Anwendung des Chlorsilbers im Collodium oder mit Pigmentdruck. Auftragen von gechlortem Albumin auf Glasplatten, Silbern und Erzeugung der Diapositivs würde wohl nur Bilder von geringer Intensität geben, die nicht ohne eine durchscheinende oder undurchsichtige weisse Unterlage gut sichtbar sein würden. Ob sich ähnlich dem Chlorsilber-Collodium eine Emulsion mit Albumin und Chlorsilber herstellen und verwenden liesse, wäre noch zu versuchen; seit dem Aufkommen des Pigmentdruckes auf Glas wird dazu jedoch Niemand mehr Lust haben. Unterexponiren darf man die Diapositivs mit Entwickelung nie, denn durch die dann nöthige etwas längere Entwickelung werden nicht allein die Schwärzen zu undurchsichtig, das ganze Bild, namentlich für Vergrösserungen, zu hart, sondern es lagert sich auch in den Lichten leicht eine sehr dünne, doch störende Silberschicht (Schleier) ab. Die in dem Copirrahmen hinreichend exponirten Diapositivs erscheinen bei der Entwickelung sehr rasch in röthlichbraunem Tone. Ganz speciell zur Darstellung von Diapositivs wird das Cchlorsilbercollodium benutzt. Da die Entwickelung hier wegfällt, so erhält man weit zartere Silberschichten, die aber doch nur selten zur Vergrösserung Anwendung finden, da sie in den Transparents gar zu kraftlos sind, selbst wenn man das Chlorsilber-Collodium zweimal über die Platte giesst. Bei letzterer Veranlassung ist es nun übrigens nicht selten passirt, dass der ganze Ueberzug der Platte in Form einer milchweissen Gallerte abfloss. Wenn die Platte nur einmal überzogen wird, was für Transportbilder auf weisser Unterlage meist genügt, kann dieser Uebelstand natürlich nicht eintreten. Um die Solarisation der Chlorsilber-Collodiumbilder zu vermeiden, empfiehlt Monkhoven das Räuchern der Platte mit Ammoniak — Meist verlangen diese Bilder noch eine nachträgliche Tonung mit Goldlösung. Als Unterlage für dergleichen Transparentbilder empfehlen sich neuerdings die Albaplatten, mit weisser, matter Lackschicht überzogene Metallplatten, wodurch die Zerbrechlichkeit des oft dazu benutzten Milchglases umgangen wird. Nicht leicht ist es, die richtige Exposition der Chlorsilber-Collodiumplatte im Copirrahmen zu bestimmen, da hiervon ihre Schön-

heit sehr abhängt; man muss sich dabei unbedingt eines Photometers bedienen, nachdem man die nöthigen Grade desselben durch einige Versuche bestimmt hat. Für den Chlorsilber-Collodiumprocess benutzt man meist ein besonderes Uebertragungspapier, andererseits kann man aber auch Papier präpariren, das man mit Chlorsilber-Collodium, gleich einer Glasplatte, doppelt überzieht und auf welchem das Bild verbleibt. Vorher hat das Papier einen Ueberzug von Gelatine u. Eiweiss erhalten. Nach den Albumin-Jodcollodium- und Chlorsilber-Collodium-Diapositiven erscheinen nun die transparenten Pigmentglasbilder, die als Non plus ultra für Vergrösserungen, — hier speciell Lambertypie genannt — gepriesen werden. Das hierzu nöthige Pigmentpapier muss etwas mehr Farbstoff enthalten, als für die auf weisses Papier zu übertragenden Diapositivs, weil letztere ausserdem zu schwach und durchsichtig ausfallen würden. Die Farbe selbst kann beliebig gewählt werden, doch scheint ein vorherrschend röthlicher Ton der Bilder für Vergrösserungszwecke am geeignetsten. Die Darstellung derartiger Kohle-Diapositive ist weit leichter und sicherer als die aller vorher beschriebenen Arten, selbst als der Papierpigmentbilder mit Collodiumüberzug (Chromotypien), denn letztere bedürften des leichteren Ablösens wegen eines Benzinwachsüberzuges der Glasplatte, sodann eines Collodiumübergusses, welches Alles natürlich wegfällt, sobald das Bild auf dem Glase bleibt. Die Retouche ist ebenfalls einfacher, da man ein Ablösen der Farben in den nachfolgenden Wässerungen nicht zu fürchten hat. Während des Vergrösserns befestigt man hinter dem Diapositiv eine Milchglasplatte. Die Pigment-Diapositive eignen sich vorzüglich zu Laterna magica-Bildern und machen Portraits bekannter Personen auf diese Art einen kolossalen Effect.

Vf. theilt noch mit, dass ein ihm bekannter Photograph, entgegen dem gewöhnlichen Verfahren mit Schmelzfarbenpulver, diese letzteren der Gelatine beigemischt, wie gewöhnlich hinter einem Negative belichtet und das Bild auf Porzellan übertrug, worauf er es einbrannte. Bekanntlich werden die Schmelzfarben nach dem gewöhnlichen Verfahren auf die belichtete und angefeuchtete Gelatineschicht aufgestäubt, so dass sie an den belichteten, unlöslich gewordenen Partien des Bildes nicht haften; daher entsteht nach einem Negative ein Positiv, aus welchem Grunde man hierbei ein Positiv zum Copiren verwenden muss. Befindet sich die Schmelzfarbe aber gleich in der Gelatine, so kann man hinter einem Negative belichten. (Phot. Arch. 17. 61.)

Ueber das Härten des Stahles, von Ant. Jarolimek. Es ist eine allgemein verbreitete Ansicht, dass der Einfluss der Abkühlungsflüssigkeit auf die Härte des Stahles nur von deren Temperatur und Wärmeleitungsfähigkeit abhängt. Auch F. L. Schirlitz, in dessen Schrift: „Die Fabrication der Stahlwaaren" sich eine gute Zusammenstellung der beim Härten des Stahles geltenden Grundsätze findet, macht dieselbe Bemerkung, indem er hinzusetzt, dass die Härte des Stahles von dem Gefrierpunkte aufwärts in demselben Grade abnimmt, in welchem die Temperatur des Wassers steigt, wonach also das von H. Caron (Polyt. Journ. 210. 181) empfohlene Verfahren zum Härten des Stahles in warmem Wasser von etwa 55° C. ebenso wenig aus einem neuen Gedanken entsprungen erscheint, als die sogen. Wiederherstellung von verbranntem Stahle durch Abschrecken in heissem oder kochendem Wasser, welches Verfahren schon lange vordem von Anderen angewendet und empfohlen wurde. Dass kochendes Wasser den Stahl nicht härtet, gilt als ausgemacht, und auch in der von E. Hartig neu bearbeiteten Auflage von Karmarsch's Technologie hat diese Behauptung (S. 10) wieder ihren Platz gefunden.

In dem Folgenden soll nun gezeigt werden, dass der Härteprocess, der doch in der Stahlindustrie eine nicht unbedeutende Rolle spielt, noch sehr unvollkommen studirt und erkannt wurde, und dass es sich damit in vielen Dingen keineswegs so verhält, wie gewöhnlich angenommen wird. Vor Allem sei die Thatsache constatirt, dass unter Umständen nicht allein kochendes Wasser, sondern auch solches von 150° C. Temperatur und mehr, und ebenso siedendes Oel, heissflüssiges Blei, Zinn, ja selbst Zink, also eine Abkühlungsflüssigkeit von etwa 400° C. Hitze den Stahl zu härten vermag. Die letztere Thatsache dürfte besonders auffallen, da man gewohnt ist anzunehmen, der Stahl müsse, um gehärtet zu werden, rasch auf eine viel niedere Temperatur abgekühlt werden, und da es zudem bekannt ist, dass gehärteter Stahl unter der Einwirkung einer Temperatur von ca. 300° an seiner Härte schon bedeutend nachlässt.

Vf. constatirt auch, dass dünne Stahldrähte, die in heissflüssigem Zink bei kurzer Dauer des Eintauchens ganz hart werden, durch längeres Verweilen in demselben Bade ihre Härte wieder verlieren. Hieraus ist zur Genüge zu entnehmen, dass die Härte des Stahles hauptsächlich von der Geschwindigkeit abhängt, mit der derselbe aus der Temperatur von etwas über 500° C. in eine solche von etwas unter 500° übergeführt wird, oder so zu sagen von der Schnelligkeit des Auslöschens seiner Glut, wogegen das Anlassen durch ein dauerndes Exponiren einer innerhalb anderer Grenzen liegenden Temperatur bedingt wird. Dieses erkannt, kann nunmehr die Tauglichkeit geschmolzener Metalle zum Stahlhärten nicht weiter überraschen; sie sollte es aber um so weniger können, wenn von der Ansicht ausgegangen wird, dass die Härte des Stahles nur von der Temperatur und dem Wärmeleitungsvermögen der Abkühlungsflüssigkeit abhängt. Denn unter diesem Gesichtspunkte müssten die oben bezeichneten Metalle, wenn auch bis zum Schmelzen erhitzt, noch immer ein grösseres Härtungsvermögen besitzen als Wasser, was aus folgendem Calcul leicht ersichtlich ist. Nimmt man nämlich an, der Stahl erstarre oder härte sich bei der Temperatur von 500° C., oder selbst erst bei 450°, zieht man dann die Differenzen zwischen der Temperatur des Stahles und jener der (continuirlich durch frische Massen ersetzt gedachten) Abkühlungsflüssigkeiten, und multiplicirt

man schliesslich diese Differenzen mit den Wärmeleitungs-Coëfficienten der bezüglichen Stoffe, so bekommt man folgende Ziffern:

Für	Temperatur des Abkühlungsbades	Differenz gegen die Temperatur d. Stahles	Wärmeleitungs-Coëfficient	Product beider Factoren
Wasser	0°	450° C.	1	450
Rose's Metall	100	350	2,8	980
Sickerloth	180	270	10	2700
Zinn	240	210	14,5	3045
Blei	335	115	8,5	977
Zink	425	25	15	375

Da diese Producte der obigen Ansicht zufolge als Verhältnisszahlen für das Härtevermögen der betreffenden Stoffe genommen werden könnten, so ergiebt sich aus denselben im Grossen u. Ganzen (denn von einer Genauigkeit der Ziffern kann aus mehreren Gründen keine Rede sein), dass geschmolzenes Zink noch etwa ebenso gut härten müsste als kaltes Wasser, hingegen die anderen Metalle, namentlich aber Zinn, bedeutend stärker als Wasser härten müssten.

Nun bemerkt aber Vf. (auf Grund vielfacher Experimente), dass, obgleich wie schon gesagt, alle diese Metalle wirklich Stahl härten, ihr Härtevermögen bei Weitem das des Wassers nicht erreicht. Der Grund davon liegt aber darin, weil auf das Härtevermögen durchaus nicht blos die Temperatur und die Wärmeleitungsfähigkeit der Abkühlungsflüssigkeit, sondern auch deren Wärme-Capacität, die Höhe ihres Siedepunktes, und bei niederem Siedepunkte in grösstem Maasse auch der Betrag der latenten Wärme des entstehenden Dampfes von maassgebendem Einflusse sind.

Beweis hierfür ist unter Anderem, dass Weingeist, der leicht in Dampf übergeht, aber einen geringeren Betrag von latenter Wärme annimmt, schlecht härtet, und was speciell das Wasser anbelangt, so wird Vf. nachweisen, dass dieses den Stahl nur allein durch Dampfbildung härten kann, daher dessen Wärmeleitung nur von secundärer Bedeutung ist, wenn auch dieselbe beim Härteprocesse immerhin eine Rolle spielt.

Würde man bei Beobachtung ähnlicher physikalischer Processe die kurzen Zeittheilchen, aus denen sich der rasche Verlauf der ersteren zusammengesetzt, für das Auge ebenso verlängern können, wie man die Stofftheilchen unter dem Mikroskope für das Auge vergrössern kann, so würde uns Manches anders erscheinen, als es jetzt der Fall ist, wo man nur das in's Auge springende Resultat betrachtet und kaum flüchtig erwägt, durch welches Zwischenspiel dasselbe herbeigeführt worden sein mag.

So weiss man und denkt eben kaum darauf, dass in der nächsten Nähe eines auf 1000° C. oder selbst nur auf 500° erhitzten Metalles eine Temperatur herrschen muss, bei der Wasser von gewöhnlichem Drucke unmöglich in flüssigem Zustande bestehen kann, vielmehr mit grosser Rapidität in Dampf verwandelt werden muss.

Zieht man jedoch diesen Schluss, so folgt von selbst, dass auch der zu härtende Stahl, so lange er die obige hohe Temperatur besitzt — und er behält dieselbe dem Gesagten zufolge bis zum Eintritte seiner Härtung — eine unmittelbare Berührung mit dem Wasser nicht eingehen kann, sondern, wenn im Wasser untergetaucht, bis zu seiner weiteren Abkühlung von einer Dampfschichte eingehüllt bleiben muss.

Schirlitz sagt in dem schon citirten Werke:

„Es muss darauf gesehen werden, dass das Härtewasser stets in genügender Menge vorhanden ist, weil ein zu geringes Quantum desselben durch den glühenden Stahl sehr bald merklich erwärmt wird, Das Wasser würde sich in diesem Falle an den Stellen, welche den Stahl umgeben, in Dampf verwandeln, welcher eine Zurückstossung der ihn umgebenden Wassertheile bewirkt und so ein gleichmässiges Härten verhindert."

Vf. behauptet, dass diese Dampfbildung, resp. Wasserzurückstossung beim Härten nach bisheriger Art in allen Fällen eintritt, und dass beides bei Anwendung von zu wenigem oder von schon heissem Wasser eben nur in verstärktem Maasse auftritt und dann natürlich abschwächend auf die Härte des Stahles einwirkt.

Diese Einhüllung des heissen Stahles in eine Dampfschicht ist sehr deutlich durch den Augenschein nachzuweisen, wenn ein glühendes Drathstück in heisses Wasser eingeführt wird. Da nahe bis zum Siedepunkte erhitztes Wasser sehr leicht in Dampf übergeht, so bildet sich eine ziemlich starke Dampfschicht um den Drath, die sich während dem Ablöschen des letzteren langsam von unten nach oben hin verliert.

Unter diesen Umständen kann aber der Stahl seine Wärme selbstverständlich nicht unmittelbar durch Wärmeleitung an das Wasser abgeben; da sich der inzwischen befindliche Dampf aber bei so

geringer Pressung auch nicht wesentlich überhitzen kann, so erfolgt die Abgabe der Wärme an das Wasser hauptsächlich durch Strahlung, und die durch den Dampf vom Stahle abgetrennte Wasserwand entwickelt dann beständig, und zwar durch rasche Verdunstung Dämpfe, die nach den oberen Wasserschichten abziehen und sich daselbst condensiren.

Vf. will nun zeigen, dass dieser Gesichtspunkt nicht etwa blos von theoretischem, sondern auch von eminent praktischem Interesse ist, indem er unmittelbar zu wesentlich neuen und rationellen Verfahrungsweisen für das Härten des Stahles führt. Ist man nämlich zu der Einsicht gekommen, dass die Dampfbildung beim Härten im Wasser überhaupt nicht zu vermeiden ist, ja dass dieselbe vielmehr, indem der Dampf bei seinem Entstehen sehr viel Wärme bindet, in diesem Sinne den Härteprocess fördert, so entsteht die Frage, wie eben diese Dampfentwickelung dem vorgesteckten Ziele am besten angepasst, resp. geregelt werden kann.

Ehe er zur Beantwortung dieser Frage schreitet, macht er darauf aufmerksam, welche geringe Menge Wasser erforderlich ist, um eben durch Dampfbildung ein bestimmtes Quantum glühenden Stahles bis zum Eintritte der Härte abzukühlen.

Die spec. Wärme des Eisens ist für hohe Temperaturen von A. Weinhold sehr genau bestimmt worden. Nach diesen Angaben nimmt Eisen bei der Erwärmung von 0 auf 300° ca. 35, und bei einer solchen von 0 auf 1000° bei 160 Wärmeeinheiten auf.

Setzen wir also voraus, der Stahl solle von 1000° auf 300° abgekühlt werden, so müssen demselben per Kilo 125 Wärmeeinheiten entzogen werden. Benützt man Wasser von 20°, so nimmt 1 Kilo Wasser, bis auf 100° erhitzt, 80 Wärmeeinheiten, und wenn dasselbe in Dampf übergeht, weitere 540, im Ganzen also 620 Wärmeeinh. auf. Hieraus folgt, dass um 1 Kilo Stahl von 1000° auf 300° abzukühlen, die Verdampfung von $\frac{125}{620}$ oder etwa $^1/_5$ Kilo Wasser von 20° genügen sollte.

Fragt man sich nun aber, warum in der Praxis zum Stahlhärten weitaus grössere Mengen Wasser erfordert werden, so ist die Antwort einfach die: weil man bei der üblichen Methode, um der die Härte verhindernden Anhäufung der Dämpfe auszuweichen, den glühenden Stahl im Wasser herumbewegen muss, und weil sich die Dämpfe im Wasser zum grossen Theile wieder condensiren, daher bei geringem Quantum Wasser dieses zu sehr erhitzen.

Diese Betrachtung führt von selbst zu dem Schlusse, dass sich der Stahl mit sehr wenig Wasser härten lassen muss, wenn der entstehende Wasserdampf, sowie derselbe auftritt, rasch abziehen kann. Dieses ist nun bei der Härtung unter Wasser niemals möglich. Denn je dünner dort die entstehende Dampfschicht ist, um so kleiner ist auch der Ausflussquerschnitt des Dampfes, daher sich die beiden den Härteprocess fördernden Momente: möglichst schwache Dampfhülle u. grosser Raum zum Abzuge der Dämpfe bei der Unterwasserhärtung gegenseitig völlig ausschliessen.

Nur sehr rasches Fortbewegen des Stahles kann der Härtung desselben unter Wasser einen höheren Grad verleihen, durch welches Mittel es dem Vf. gelungen ist, Stahldrath selbst unter ganz heissem Wasser, in Alkohol und in Terpentin zu härten.

Wenn aber die Frage sowohl nach dem Maximum als wie nach der möglichst grössten Gleichförmigkeit der Härte steht, so kann sich demnach die Unterwasserhärtung nicht besonders empfehlen.

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Ueber Eieralbumin und Blutalbumin, von G. Witz. (Schluss aus voriger Nummer.) Indem nun G. Witz diese verschiedenen Angaben, nach welchen für die Darstellung von 1 Kil. trockenem Albumin bald 189, bald 351 Einer erforderlich sind, einer Sichtung unterwirft, kommt er zu dem Resultate, dass man, ohne einen Unterschied zwischen grossen und kleinen Sorten zu machen, im Mittel annehmen dürfe: 331 Stück Eier, oder wenn man jene beim Stehenlassen sich absetzenden 10 p. c. Unreinigkeiten mit in Rechnung bezieh. in Abrechnung bringt, 366 Stück Eier liefern 1 Kil. reines trockenes Albumin. Aus derselben Anzahl werden gleichzeitig 4,6 Lit. oder 4 Kil. Eigelb gewonnen, welches bekanntlich in der Weissgerberei und überhaupt in der Lederindustrie eine ausgedehnte Anwendung gefunden hat und gewissermaassen als werthvolles Abfallproduct von den Druckereien betrachtet werden muss, insofern es allein noch den heutigen Marktpreis des Eieralbumins zu 8—9 M. pro Kil. ermöglicht. Witz setzt den durchschnittlichen Verbrauch jeder der 80 Druckmaschinen Frankreichs an Albumin, wie ihn die heutzutage cultivirten Druckartikel beanspruchen, zu 36 Kil. pro Tag, entsprechend 1000 Dutzend Eiern, d. h. nach seiner Berechnung verzehrt jede dieser Maschinen eben so viel Eier täglich, als deren laut einem officiellen Pariser Marktberichte täglich von 25,600 Einwohnern der Hauptstadt Frankreichs consumirt werden. Die Zahl scheint sehr hoch gegriffen und würde, wenn die gesammten Druckmaschinen Europas

unter den französischen Verhältnissen arbeiten würden, einen fast unerschwinglichen Consum derselben an Hühnereiern ergeben. Aber auch wenn man eine bedeutend niedrigere Zahl setzt, wenn man der Wirklichkeit Rechnung trägt, dass weit mehr als die Hälfte aller activen Maschinen mit dem Drucke der ordinären Massenartikel ohne Albuminfarben beschäftigt ist, so verbleibt den Druckfabriken immer noch ein riesiger Eierbedarf. Schon im Jahre 1860 hatte sich der jährliche Gesammtverbrauch an Albumin allein in der elsässer Druckindustrie mit circa 100 Maschinen auf 125000 Kil., entsprechend 37500000 Eiern, dem Erzeugniss von 250000 Hennen, gesteigert, so dass die elsässer Fabrikanten sich entschlossen, einen bedeutenden Preis für die Auffindung eines dem Eieralbumin ebenbürtigen, dabei weniger kostspieligen Fixirungsmittels auszusetzen. Das Problem ist bis heute noch nicht gelöst, Caseïn und Kleber liefern nur wenig solide Farben; auch der Vorschlag von Leuchs, das Eieralbumin durch Fischlaich zu ersetzen, hat sich wegen der bedeutenden Verunreinigung desselben durch Fett und andere Substanzen als unausführbar erwiesen*. Nur die Anwendung des Blutalbumins hat sich in grossem Maassstabe in den Fabriken eingebürgert; seine Einführung hat überdies das Verdienst, der Industrie ein bisher werthloses Abfallproduct gewonnen zu haben, aber als vollkommener Ersatz des Eieralbumins kann es nicht gelten, da es für die Erzeugung ganz feiner Nüancen zu stark gefärbt ist.

Die Fabrication und die Calculation des Blutalbumins ist schon früher (Ind.-Bl. 1869. 201. 205) ausführlich besprochen worden. Darnach liefert ein Ochse oder eine Kuh 4 Lit. Serum oder 400 Grm. trockenes Albumin. Das Serum des Kälberblutes liefert nur 82 Grm. trockenes Albumin pro 1 Lit. Das Albumin aus Hammelbut verdickt besser als das aus Ochsenblut bei gleicher Ausgiebigkeit des Serums, aber es ist stärker gefärbt. 1 Kil. Albumin würde schliesslich $2^1/_2$ Ochsen oder 10 Hammeln oder 17 Kälbern entsprechen. Nach neueren Angaben kann man aus einem Ochsen 750—800 Gramm, aus einem mittelgrossen Kalbe 350—400 Grm., aus einem Hammel 200 Grm. Blutalbumin darstellen. Diese Zahlen und gleichzeitig einen Pariser Marktbericht zu Grunde gelegt, könnte Paris mit 1851792 Einwohnern nach der Berechnung von Witz jedes Jahr 300000 Kil. Blutalbumin zu 4 M. der Druckindustrie liefern, und dadurch 72000000 Eier ihrer eigentlichen Bestimmung zurückgeben. Man kann überhaupt rechnen, dass der jährliche Fleischconsum von je 6 Einwohnern einer grossen Stadt die Production von je 1 Kil. Blutalbumin ermöglicht. Ind.-Bl. 13. 109.)

Ueber Glasätzen; von E. Siegwart. Seitdem die Flussäure und die Fluorpräparate zu billigen Preisen geliefert werden können, scheint die Decoration von Glas mittels dieser Präparate immer mehr Boden zu fassen. Geätzte Gläser findet man schon recht häufig und die Glasätzerei scheint den Glasgraveuren stark Concurrenz machen zu wollen. Es ist dies leicht zu begreifen, denn gut geätzte Glasgegenstände sehen wirklich hübscher aus, als die gravirten. Die Herstellungskosten sind billiger und seitdem uns M. Hock, Chemiker in Wien, eine so ausführliche Arbeit über das Mechanische der Glasätzerei geliefert hat (1875. 201) sind auch die Schwierigkeiten reducirt, die sich bisher der fabrikmässigen Ausbeutung der Aetzverfahren entgegenstellten. Wie bekannt, ätzt man mit der wässerigen Flusssäure blank und mit den Fluorpräparaten gewöhnlich matt. Die schönsten Decorationen erhält man, wenn man einzelne Partien mittels Fluorammonium, welches schwach mit Essigsäure angesäuert ist, mattirt. Das Matt fällt zwar nicht bei jeder Glassorte gleich schön aus, es richtet sich vielmehr nach der Zusammensetzung des Glases, namentlich werden Bleigläser leicht und schön matt geätzt. Will man Glasflächen nicht ganz matt, sondern nur eisartig glänzend, wie selbes für Fenster mitunter verlangt wird, herstellen, so kann man dieses auf einfache Art erzielen, indem man die Glasscheibe vollständig horizontal legt und mit einer Lage sehr feiner Schrotkörner bedeckt. Sodann wird stark verdünnte Flusssäure aufgegossen. Die Schrotkörner wirken als Deckgrund und bringen so auf dem Glase erhabene Punkte hervor. Wie auch geätzte Photographien hergestellt werden können, hat Vf. früher schon mitgetheilt. Jetzt bemerkt er nur noch, dass man bei den geätzten Photographien ähnliche Resultate erzielt, wenn man irgend ein negatives Bild auf einer mittels doppelt chromsaurem Kali empfindlich gemachten Gummischicht exponirt und nachher das Bild mittels Mennige einstaubt. Das so erhaltene rothe Negativ wird auf bekannte Art fixirt und eingebrannt, hernach das entstandene leichter lösliche Bleiglas mit starker Salpetersäure behandelt, wodurch eine weiss mattirte Zeichnung entsteht und das Bild erscheint in der Durchsicht positiv. (Ind.-Bl. 13. 142.)

---

* Auch von W. Grüne in Berlin wurde dieser Vorschlag gemacht; den grössten Uebelstand bildete der widerwärtige Geruch der mit Fischlaich bedruckten Stoffe.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 22. **Chemisches** **31. Mai 1876.**

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 17 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber den Nachweis der Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten, von Dr. Franz Hofmeister. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. v. Obermayer, Ueber die Abhängigkeit des Coëfficienten der *inneren Reibung der Gase* von der Temperatur. Nimmt man für den Reibungscoëfficienten μ_t bei t^0C. die Formel an: $\mu_t = \mu_0(1+\alpha t)^n$, worin α der der Rechnung zu Grunde gelegte Ausdehnungscoëfficient ist, so geben die Versuche folgende Resultate:

Luft	$\mu_t =$	0,0001678 (1 + 0,003665 t)0,76
Wasserstoff	$\mu_t =$	[illegible]871 (1 + 0,003665 t)0,70
Sauerstoff	$\mu_t =$	1878 (1 + 0,003665 t)0,80
Kohlenoxyd	$\mu_t =$	1625 (1 + 0,003665 t)0,74
Aethylen	$\mu_t =$	922 (1 + 0,003665 t)0,96
Stickstoff	$\mu_t =$	1559 (1 + 0,003655 t)0,74
Stickoxydul	$\mu_t =$	1353 (1 + 0,003719 t)0,98
Kohlensäure	$\mu_t =$	1383 (1 + 0,003701 t)0,94
Aethylchlorid	$\mu_t =$	889 (1 + 0,003900 t)0,98

Der Reibungscoëfficient der permanenten Gase ist nach diesen Versuchen nahezu der Potenz $^2/_4$, jener der coërciblen Gase nahe der Potenz 1 der absoluten Temperatur proportional. Für Temperaturen zwischen 150°C. und 300°C. ergab Luft dieselben Werthe von n, wie zwischen den niederen Temperaturen —21,5°C. und 53,5°C.; für Kohlensäure wurde eine langsame Abnahme des Exponenten n mit der Temperatur aus den Versuchen gefolgert. Die aus den mitgetheilten absoluten Werthen von μ_0 gerechneten mittleren Weglängen der Gasmoleküle stimmen mit den aus den Loschmidt'schen Diffusionsversuchen von Stefan berechneten mittleren Weglängen viel besser überein, als mit den von O. E. Meyer aus Graham's Transpirationsbeobachtungen abgeleiteten Werthen derselben. (Wien. Anz. 1876. 54.)

E. Duclaux, Ueber die *Trennung von Flüssigkeitsgemengen* und ein darauf begründetes *Maximum-* und *Minimumthermometer.* (Ann. Chim. Phys. [5] **7.** 264; C.-Bl. 1876. 17.)

O. Gretrian, Die Reibungsconstanten einiger Salzlösungen und ihre Beziehungen zum *galvanischen Leitungsvermögen.* (Pogg. Ann. **157.** 237.)

W. G. Adams, Ueber ein neues *Polariskop.* (Pogg. Ann. **157.** 297.)

R. Delachanal und **A. Mermet,** Neue Form der *spectroelektrischen Röhre.* Die Vff. haben dem Apparate, welchen sie unter dem Namen Fulgurator vor Kurzem (1875. 715) beschrieben haben, eine einfachere Form gegeben, welche gleichwohl dem Zwecke vollkommen entsprechend ist. Eine cylindrische Röhre von 11 Cmtr. Länge und 1,5 Cmtr. Durchmesser ist am unteren Ende geschlossen; hier ist ein Platindrath, welcher als Elektrode dient, so eingeschmolzen, dass er einige Millimeter in das Innere der Röhre hineinragt. Ein capillares Glasröhrchen ist über den Platindrath gesteckt, so dass es denselben um $^1/_2$ Mmtr. überragt. Die obere Oeffnung der Röhre wird durch einen Kork verschlossen, in dessen Durchbohrung eine capillare Glasröhre steckt, durch deren Inneres ein Platindrath geführt ist, so dass er

unten etwa 12 Mmtr. herausragt und, wenn der Kork aufgesetzt ist, dem unteren Platindrathe auf etwa 2 Mmtr. gegenübersteht. Die zu untersuchende Flüssigkeit bringt man in die Röhre, doch so, dass ihr Spiegel nur etwa in der halben Höhe der unteren Capillarröhre steht. Dann verbindet man die beiden Platindräthe mit dem Inductionsapparate. Durch Capillarität wird die Flüssigkeit in dem unteren Röhrchen hinauf gesogen, so dass sie die Spitze des unteren Platindrathes bedeckt. Durch den Uebergang des elektrischen Stromes wird der Flüssigkeitstropfen leuchtend und kann sehr genau mit dem Spectroskop beobachtet werden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 194.)

2. Allgemeine Chemie.

R. Hermann, Untersuchungen über die *specifischen Gewichte fester Stoffe*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 28.)

Jul. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*. Forts. (vgl. 1875. 578): 20. **Ueber *Kupfer und Silber*.** Die wichtigsten der für die Affinitätsverhältnisse des *Kupfers* aus des Vf's. Untersuchungen resultirenden Werthe sind folgende, wenn Cu = 63,4 und die Temperatur etwa 18°.

Wärmetönung bei der Bildung des Oxyduls, des Chlorürs, des Bromürs u. des Jodürs des Kupfers.

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(Cu_2,O)	40810°	(Cu_2,Br_2)	49970°
(Cu_2,Cl_2)	65750	(Cu_2,J_2)	32520

Wärmemetönung bei der Reaction der Wasserstoffs. auf Kupferoxydul.

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
$(Cu_2O,2HCl)$	49300°	$(Cu_2O,2HClAq)$	14660°
$(Cu_2O,2HBr)$	60640	$(Cu_2O,2HBrAq)$	20760
$(Cu_2O,2HJ)$	72150	$(Cu_2O,2HJAq)$	33730

Die Haloidverbindung tritt in diesen Reactionen als fester Körper hervor.

Wärmetönung bei der Bildung des Oxyds, des Chlorids, Bromids, Jodids und einiger Salze des Kupfers.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(Cu\Theta)$	37160°	Wasserfreies Oxyd
(Cu,Cl_2)	51630	Waserfreies Chlorid
$(CuCl_2,Aq)$	11080	Lösungswärme des Chlorides
(Cu,Cl_2,Aq)	62710	Bildung der Kupfersalze in wässeriger Lösung
(Cu,Br_2,Aq)	40830	
(Cu,J_2,Aq)	10410	
(Cu,O,SO_3Aq)	55960	
(Cu,O,N_2O_5Aq)	52410	

Neutralisationswärme des Kupferoxydes.

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(CuO,SO_3Aq)	18800°	$(CuO,2HClAq)$	15270°
(CuO,N_2O_5Aq)	15250	$(CuO,2C_2H_4O_2Aq)$	13180

Für die Verbindungen des *Silbers* haben sich folgende Zahlen ergeben, wenn Ag = 108 u. die Temperatur etwa 18° ist:

Wärmetönung bei der Bildung des Oxyduls, der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, des Nitrats und Sulphats des Silbers.

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
(Ag_2,O)	5900°	(Ag,J)	13800°
(Ag,Cl)	29380	(Ag,O,NO_2)	31730
(Ag,Br)	22700	(Ag_2,O_3,SO_3)	9.200

Lösungswärme, Neutralisationswärme und Bildungswärme des Nitrates und des Sulphates in wässeriger Lösung.

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
$(AgNO_3,Aq)$	— 5400°	(Ag_2O,SO_3Aq)	14490°
(Ag_2SO_4,Aq)	— 4480	(Ag_2,O,N_2O_5Aq)	16780
(Ag_2O,N_2O_5Aq)	+10880	(Ag_2,O,SO_3Aq)	25390

Wärmetönung bei der Reaction von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Silberoxyd.

Reaction	Wärmetönung	Reaction	Wärmetönung
$(Ag_2O,2HCl)$	77220c	$(Ag_2O,2HClAq)$	42580c
$(Ag_2O,2HBr)$	90980	$(Ag_2O,2HBrAq)$	51100
$(Ag_2O,2HJ)$	102140	$(Ag_2O,2HJAq)$	63720

(Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **12**. 271; vom Vf. mitgetheilt.)

M. Rosenfeld, *Vorlesungsversuche:* 1. *Entzündung von Knallgas.* Durch eine Kugelpipette, deren Rohr etwa einen Durchmesser von 8 Mmtr. besitzt, deren Spitze von der Kugel, mit einem Durchmesser von 3 Cmtr., etwa 5 Cmtr. entfernt ist, und deren anderer Arm 15 Cmtr. Länge hat, lässt man in der Weise Wasserstoff streichen, dass man sie mit dem weiteren Ende an ein zu einer Spitze ausgezogenes Ausströmungsrohr eines Wasserstoff-Entwickelungsapparates hält. Ist die Luft aus derselben verdrängt, so wird das aus der Spitze der Pipette ausströmende Gas entzündet, sodann die Pipette von der Ausströmungsöffnung behutsam entfernt und in der Weise vertical emporgehalten, dass die Spitze nach aufwärts gerichtet ist. Der Wasserstoff brennt einige Secunden ruhig ab; im Momente des Verlöschens aber erfolgt die Entzündung des in der Kugel sich bildenden Knallgases mit einer ziemlich heftigen Detonation, ohne dass die Pipette jedoch irgend welchen Schaden nimmt. Führt man das Experiment im Dunkeln aus, so sieht man im Momente der Explosion die Pipette eine Lichterscheinung durchzucken, welche, über die beiden Oeffnungen hinausragend, in Büscheln endigt. — 2. Dieselbe Pipette kann auch dazu benutzt werden, um ein Gemenge von *Schwefelkohlenstoffdämpfen* und *Sauerstoff* auf einfache Weise zur Entzündung zu bringen. Man verfährt dabei so, dass man mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff die innere Wandung der Pipette benetzt, aus einem Gasometer Sauerstoff durchleitet, die Pipette rasch entfernt und die Spitze derselben, ein wenig nach abwärts geneigt, schnell mit einer Flamme in Berührung bringt. Die Entzündung erfolgt mit einer sehr heftigen Explosion. Auch dieses Experiment ist ganz gefahrlos. Es ist selbstverständlich, dass dieser Versuch sich auch auf andere Gasgemische ausdehnen lässt; ob es sich bei einem Gemenge von Chlor u. Wasserstoff ähnlich verhalte, wird Vf. nächstens berichten. (Pogg. Ann. **157**. 494.)

3. Anorganische Chemie.

Fr. Becker, Ueber einige *Tellurverbindungen*. Reindarstellung des Tellurs; Bildung von Tellurwasserstoff bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome; Darstellung der Tellursäure; Schwefeltellur; saures weinsaures Telluroxyd; Triäthyltellurjodid; Triäthyltellurhydroxyd; Triäthyltellurplatinchlorid. (Ann. Chem. **180**. 257.)

F. Jones, Ueber *Antimonwasserstoff*. Vf. hat das Gas untersucht, welches durch Einwirkung von Säuren auf Antimonzinklegirungen oder durch Zusatz einer Antimonlösung zu einer Mischung von Zink mit verdünnter Säure oder durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine conc. Lösung von Antimonchlorid entweicht. In allen Fällen war der Antimonwasserstoff mit so grossen Mengen freien Wasserstoffes gemischt, dass der Versuch, die Zusammensetzung aus der Volumzunahme zu berechnen, welche das Gas beim Durchschlagen von elektrischen Funken erleidet, erfolglos blieb. Vf. untersuchte dann das Antimonsilber, welches entsteht, wenn man antimonwasserstoffhaltiges Gas durch eine Lösung von Silbernitrat leitet, und fand, dass dieser Niederschlag immer eine beträchtliche Menge freies Silber enthält. Die Einwirkung des Antimonwasserstoffes auf Schwefel ist eine sehr bestimmte: das Gas wird unter Entstehung von Schwefelantimon und Schwefelwasserstoff zersetzt nach der Gleichung $2SbH_3 + 6S = Sb_2S_3 + 3H_2S$. Die Reaction tritt bei 100° ein, vollendet sich rasch im Sonnenlichte und ist durch die Entstehung des rothen Schwefelantimons charakterisirt, wodurch sie zu einer sehr empfindlichen Antimonprobe wird. Vf. hat diese Reaction dazu benutzt, um photographische Abbildungen von Farnkrautwedeln etc. herzustellen, indem er diese auf ein mit Schwefel eingeriebenes Papier legte, in eine Antimonwasserstoff haltende Atmosphäre brachte und das Ganze dem Lichte aussetzte. Die unbedeckten Stellen nahmen rasch eine tief dunkelbraune Farbe an, während die bedeckten gelb blieben. (Chem. N. **33**. 127.)

E. H. Jenkins, Ueber die *Absorption von Ammoniakgas durch schwefelsauren Kalk.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 239.)

B. Delachanal und **A. Mermet**, Ueber die Gegenwart von *Gallium und Indium im Zink*. Einige Zeit nach der Entdeckung des Galliums durch Lecoq de Boisbaudran versuchten die Vff. die Gegenwart dieses Metalles in den Auflösungsrückständen des Zinks in Säuren nachzuweisen. Es gelang ihnen mit Hülfe ihrer spectroelektrischen Röhre (S. 337) allen Phasen dieser Operation zu folgen und kleine Mengen Indium und Gallium aus den Rückständen zu extrahiren. Sie schätzen, dass 10 Kgrm. Zink (der Ursprung liess sich leider nicht feststellen; es waren Bruchstücke von einer Dachbedeckung), 0,002 Grm.

Gallium und 0,050 Grm. Indium enthielten. Die Wellenlängen der beobachteten Galliumlinien stimmten ganz genau mit den von Lecoq de Boisbaudran gegebenen überein (417,1 und 403,3; nach L. de B. 417,0 und 403,1). (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 25. 197.)

4. Organische Chemie.

P. Friese, Ueber *Nitromethan*. Durch Erhitzen des Natriumsalzes des Nitromethans im Wasserbade erhielt Vf. ein krystallinisches Natriumsalz einer stickstoffhaltigen Säure. Das Natriumsalz giebt, wie die Natriumderivate des Nitromethans und seiner Homologen, mit salpeters. Diazobenzol einen gemischten Azokörper, welcher sich in orangefarbenen Flocken abscheidet. Diese krystallisiren aus Alkohol in prachtvollen, zu Drusen vereinigten Prismen, die einen stahlblauen Glanz haben, bei 168° unter Gasentwickelung schmelzen und stärker erhitzt unter Verbreitung eines gelben Rauches verpuffen. In conc. H_2SO lösen sie sich mit rother Farbe. Von der kirschrothen, aus Natriumnitromethan und Diazobenzolnitrat erhaltenen Verbindung ist diese Substanz total verschieden. Das nähere Studium dieser Reaction hat M. Lecoq übernommen. (Ber. Chem. Ges. 9. 394.)

Lorin, *Darstellung von Kohlenoxyd und Erkennungsmittel für mehratomige Alkohole.* Als Fortsetzung seiner früheren Untersuchung (1875. 513. 597) theilt Vf. die Resultate neuerer Versuche mit, durch welche er darthut, dass es unmöglich ist, mit entwässerter Oxalsäure und einem polyatomigen Alkohole sogleich durch eine einzige Operation absolute Ameisensäure darzustellen, und dass sich ferner daraus eine neue charakteristische Eigenschaft der Formine und der mehratomigen Alkohole ergeben hat. Wenn man entwässerte Oxalsäure auf einen mehratomigen Alkohol einwirken lässt, so tritt immer nach Zusatz einer gewissen Menge dieser Säure, welche mit der Natur des Alkohols variirt, eine secundäre Reaction ein, welche zu der Entwickelung von Kohlenoxyd Veranlassung giebt, dessen Menge im Anfange etwa 2—3 p. c. des entwickelten Gases beträgt und nach neuem Zusatz von Oxalsäure sowie mit der Temperatur steigt. Die Quantität der gleichzeitig entstehenden Ameisensäure nimmt Anfangs zu, hält sich dann eine Zeit lang constant und nimmt schliesslich wieder ab. Nur der Erythrit hat die letztere Abnahme nicht gezeigt, wodurch es möglich wurde, durch diesen eine concentrirtere Ameisensäure zu erhalten als mit den übrigen Alkoholen. Endlich entsteht bei Anwendung gewöhnlicher Oxalsäure Kohlenoxyd erst bei 140°. Die anormale Entwickelung von Kohlenoxyd, welche schon unterhalb 100° eintritt und von der Zersetzung der Formine herrührt, dient als charakteristisches Kennzeichen dieser Classe von Aethern, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Wenn unter Anwendung von Glycerin eine hinreichende Menge von conc. Ameisensäure entstanden ist, und man von Neuem Oxalsäure (100 Grm.) zusetzt, so beobachtet man, dass das Verhältniss der Kohlensäure und des Kohlenoxydes, welches im Anfang 20—22 Volum beträgt, herabsinkt und ungefähr 10 wird, sobald 15 Lit. Gas entwickelt sind; dieses Verhältniss erreicht die Gleichheit mit 20 Lit. Gas, darauf vermindert es sich sehr rasch, sinkt auf einige Procent herab und bleibt dann während der ganzen Dauer der Gasentwickelung äusserst gering. Der Gehalt an Ameisensäure sinkt in dem Maasse, wie das Verhältniss des Kohlenoxydes zunimmt: Von 80 p. c. bei 10 Lit. Gasentwickelung sinkt er auf 73,65 und zuletzt 54 p. c. und hiermit ist die Einwirkung einer gelinden Wärme auf den Rückstand der Aetherification erschöpft. Obgleich das Endproduct nur noch schwierig Kohlenoxyd entwickelt, so tritt auf Zusatz von Schwefelsäure eine neue Entwickelung ein. Die Masse bläht sich dann stark auf und man erhält eine zähe schwarze Substanz, welche sehr wenig Glycerin enthält. Die anderen mehratomigen Alkohole liefern ähnliche Resultate wie das Glycerin: Dulcit gab 75 Lit. Gas, von denen $^2/_3$ Kohlenoxyd waren.

Unter Anwendung gewöhnlicher Oxalsäure verläuft der Process folgendermaassen. Wenn man Glycerin auf diese Weise mit Ameisensäure völlig sättigt, wobei man 56 p. c. Säure erhält, so enthält das Product einige Procent freier Ameisensäure von der dem Monoformin angehörigen, ausserdem Spuren höherer Formine und Oxalsäure oder Oxaline. Destillirt man dann bei 130—135°, so entwickelt sich eine grosse Menge von Kohlenoxyd, welches frei von Kohlensäure ist. Die Gasentwickelung erhält sich bei Anwendung angemessener Mengen mehrere Tage hindurch constant unter gleichzeitigem Auftreten von Wasser und 50 proc. Ameisensäure. Zuletzt bläht sich die Masse auf und man erhält einen theerigen Rückstand. Die anderen mehratomigen Alkohole verhalten sich ebenso, besonders das rohe Monoformin der Glykose (70 Grm.), welches bei 135—140° zersetzt wird und 9 Lit. Kohlenoxyd mit einigen C.-C. Kohlensäure giebt.

Hierauf gründet sich ein neues Verfahren zur *Darstellung des Kohlenoxyds*. Man sättigt einen mehratomigen Alkohol mit Ameisensäure unter Anwendung von gewöhnlicher Oxalsäure und destillirt das so erhaltene Rohproduct bei 135°, worauf eine continuirliche Gasentwickelung erfolgt. Den Hals der Retorte, welchen man nach hinten neigt, verbindet man mit einer Waschflasche, die zur Absorption etwa mit übergehender Ameisensäure und Kohlensäure mit Kalilauge gefüllt ist. Vf. konnte auf diese Weise durch eine einzige Operation 60 Lit. Kohlenoxyd darstellen.

Es ergiebt sich, dass sich die Formine der einatomigen Alkohole nicht unter Entwickelnng von Kohlenoxyd zersetzen u. dass das Auftreten dieses Gases bei der Destillation roher Formine demnach als ein charakteristisches Kennzeichen der mehratomigen Alkohole anzusehen ist. (C. r. **82**. 629.)

R. D. Silva, Ueber die *Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur auf die eigentlichen und gemischten Aether*. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 425.)

R. Nelson, Ueber *sebacins. Kobalt*. Vf. hat die Versuche von Witt (1874. 278) zur Darstellung des genannten Salzes sorgfältig wiederholt. Es ihm indess nicht gelungen, das erwähnte in Wasser unlösliche rosenrothe Salz zu erhalten. (Chem. N. **33**. 39.)

Rob. Schiff, Ueber die *Aldehydadditionsproducte*. Vf hat in dem Aldehydchloracetyl, welches Wurtz durch Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd und später Simpson durch directe Addition von Chloracetyl an Aldehyd gewann, das Chloratom durch die Gruppe $C_2H_2O_2$ ersetzt und dadurch einen Körper erhalten, welcher sich in seinen Eigenschaften und Zusammensetzung als identisch mit dem von Geuther durch directe Vereinigung von Acetanhydrid und Aldehyd dargestellten *Aethylidendiacetat*, $CH_3-C(OC_2H_3O)_2H$, erwies. Demnach leitet er für das Aldehydchloracetyl die Formel $CH_3-C(OC_2H_3O)ClH$ ab. (Ber. Chem. Ges. **9**. 304.)

C. O. Cech, Ueber die *Amide des Chlorals*. Das von dem Vf. (1875. 705) beschriebene Chloralcyanidcyanat $C_2HCl_3O + CNH + CNHO$, welches sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Kaliumcyanids und Kaliumcyanats auf Chloralhydrat bildet, verbindet sich direct mit Anilin und giebt einen Körper von der Formel $N(C_6H_5)H(C_2HCl_3O)$, welcher das erste bis jetzt bekannte Amid des Chlorals und zwar ein Chloralmonanilid ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 337.)

E. J. Maumené, Ueber den *Invertzucker*. (C. r. **82**. 570.)

G. Fleury, Ueber die *Inversion des Rohrzuckers* durch Säuren u. Salze. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 381; C.-Bl. 1876. 5.)

V. Meyer, Zur Kenntniss der *gemischten Azoverbindungen*. Nach der für die Darstellung dieser Verbindungen von Meyer und Ambühl angegebenen Reaction (1875. 486. 677) sind früher bereits das Azonitroäthylphenol (Meyer und Ambühl 1875. 486), das Azonitromethylphenyl (Friese 1875. 707), Azonitroisopropylphenyl (M. und A. 1875. 677) dargestellt worden. Neuerdings sind in des Vf.'s Laboratorium diese Untersuchungen fortgesetzt worden u. er selbst sowie mehrere seiner Schüler haben folgende neue Verbindungen dieser Reihe gewonnen:

V. Meyer, *Azonitropropylphenyl*, $C_6H_5N_2C_3H_6NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 385.)

J. Barbieri, *Azonitroäthylparatolyl*, $C_7H_7N_2C_3H_4NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 386.)

J. Barbieri, *Azonitroäthylorthotolyl*, $C_7H_7N_2C_3H_4NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 388.)

H. Wald, *Azonitroäthylparabromphenyl*, $C_6H_4.Br.N_2C_3H_4NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 393.)

F. Hallmann, *Azonitroäthylmetanitrophenyl*, $C_6H_4(NO_2)N_2C_3H_4NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 389.)

O. Emmerling und **A. Oppenheim**, Eine *neue Hydrooxybensoësäure*. Eine solche wurde durch Oxydation der Oxyuvitinsäure durch Chromsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 326.)

E. W. Davy, Ueber einige neue Eigenschaften der *fulminursauren Salze*. (Chem. N. **33**. 47.)

J. Wehnen, Ueber Derivate des *α- u. β-Dibenzoylbenzols*. Zincke hat durch Oxydation des α- und β-Dibenzylbenzols (S. 181) die entsprechenden α- und β-Dibenzoylbenzole dargestellt und dieselben für Doppelketone, $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO-C_6H_5$, welche zwei Mal die Ketongruppe enthalten, erkannt. Durch Behandlung des α-Ketons mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wurde der Isoalkohol desselben, α-Dibenzhydrylbenzol, $C_6H_5-CH.OH-C_6H_4-CH.OH-C_6H_5$, erhalten. Von demselben wurde das Diacetat, das Monacetat und das Dibenzoat dargestellt. Die Versuche mit dem β-Keton gaben weniger befriedigende Resultate. (Ber. Chem. Ges. **9**. 309.)

F. Rotering und **Th. Zincke**, *Umwandlung von Ketonsäuren in Hydrosäuren* durch Natriumamalgam. Die Vff. haben die beiden bis jetzt bekannten Benzoylbenzoësäuren $C_6H_5-CO-C_6H_4.COOH$ durch Natriumamalgam mit Leichtigkeit und in grösserer Menge direct in die *Benzylbenzoësäuren* $C_6H_5-CH_2-C_6H_4.COOH$. übergeführt, wobei also die vorherige Bildung der entsprechenden Oxysäuren umgangen ist. Zink und Salzsäure haben niemals die völlig hydrogenisirten Säuren geliefert. (Ber. Chem. Ges. **9**. 312.)

Ad. Renard, Einwirkung von *elektrolytischem Sauerstoff auf Glycerin* (vgl. 1875. 611). Vf. vervollständigt seine Angaben über den *Glycerinaldehyd*. Das Verfahren zur Darstellung desselben ist folgendes. Glycerin wird etwa mit $^2/_3$ Vol. 10fach verdünnter Schwefelsäure vermischt und der Strom von 6 Bunsen'schen Elementen durch Platinelektroden hindurchgeleitet. Am negativen Pole entwickelt sich Wasserstoff, am positiven ein Gemenge von 3 p. c. Kohlensäure, 33 p. c. Kohlenoxyd und 64 p. c. Sauerstoff. Nachdem man unter Anwendung von 50 C.-C. des Flüssigkeitsgemenges den Strom 48 Stunden lang hindurchgeleitet hat, unterbricht man ihn, versetzt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Calcium

filtrirt und destillirt ab. Das Destillationsproduct ist verdünnter Glycerinaldehyd (ungefähr $^1/_3$ Grm. in 100 C.-C.), welcher nach freiwilliger Verdunstung neben Schwefelsäure einen weissen amorphen Rückstand von reinem Glycerinaldehyd hinterlässt, dessen Zusammensetzung der Formel $C_3H_6O_3$ oder richtiger $(C_6H_{12}O_6)H_2O$ entspricht. Dieser ist wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 71—72° (nicht wie früher angegeben bei 92°), siedet bei 130—135° und sublimirt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Entstehung eines Silberspiegels, ebenso die Fehling'sche Kupferlösung. Durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, übermangans. Kalium, Silberoxyd) geht er in Ameisensäure und Essigsäure über. Bei der Elektrolyse giebt er Ameisensäure und ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Mit Platinschwarz erhitzt er sich unter starker Oxydation bis zur Entzündung. Auf keine Weise konnte er in Glycerinsäure übergeführt werden. Mit nascirendem Wasserstoffe aus Natriumamalgam entsteht eine kleine Menge einer syrupartigen nicht flüchtigen Flüssigkeit, welche nichts Anderes als Glycerin zu sein scheint. Leitet man bei einer Temperatur von 60—80° in seine Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoff, so entsteht beim Abkühlen gelatinöser Sulphaldehyd, welcher bei 100° getrocknet die Formel $(C_3H_6S_3O)_3H_2O$ hat. Derselbe besitzt das Aussehen von Wachs, schmilzt bei 80—82°, siedet bei 180—185°, ist löslich in warmem Wasser, wenig löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Mit Ammoniak behandelt giebt die Glycerinaldehydlösung nach dem Verdunsten Krystalle, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt u. bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_3H_6N_2$ haben. Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen schmilzt er nicht, sondern sublimirt bei etwa 120—130° zu kleinen glänzenden Krystallen; durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird Glycerinaldehyd regenerirt. Der Körper kann ohne Veränderung mehrere Stunden mit Natronlauge erhitzt werden. Der Rückstand von der Destillation des oxydirten Glycerins, aus welchem der Glycerinaldehyd abgeschieden war, wurde verdampft und hinterliess Krystalle von ameisens. Calcium, und als man darnach mit der 8—10fachen Menge Alkohol verdünnte, so entstand ein neuer Niederschlag, der aus essigs. und glycerins. Calcium bestand.

Endlich bemerkt Vf., dass er in dem Rückstande noch die Gegenwart eines Zuckers nachweisen konnte, welcher wahrscheinlich das Polymere des Glycerinaldehyds ist. Derselbe ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, wird durch basisch essigs. Blei nicht gefällt, giebt aber mit ammoniakalischem essigs. Blei einen reichlichen Niederschlag, wodurch es möglich wird, ihn von dem Glycerin und den anderen Producten des Gemenges zu trennen. Bei 80—100° schwärzt er sich unter Entwickelung eines starken Caramelgeruches. Mit heisser Salpetersäure geht er in Oxalsäure über; er reducirt ammoniakalisch salpeters. Silber und Kupferlösung. Seine alkoholische Lösung giebt mit Barytwasser einen flockigen Niederschlag, welcher im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung des Bariumsaccharates $(C_6H_{12}O_6)_4(BaO)_3 + 4H_2O$ hat. Mit Bierhefe wird er nicht in Gährung versetzt. (C. r. **82**. 562.)

A. Henninger bemerkt hierzu, dass der fragliche *Glycerinaldehyd* Renard's ihm nicht ganz reines Trioxymethylen zu sein scheint, obschon letzteres erst bei 152° schmilzt; denn wie könnte ein Körper von der Formel des Glycerinaldehyds $CH_2.OH + CH.OH—CHO$ mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak die Verbindungen erzeugen, welche Renard bei diesen Reactionen erhalten hat? (Ber. Chem. Ges. **9**. 449.)

Alb. Atterberg, Ueber die Einwirkung des *Chlors auf Nitronaphtalin*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 316.)

P. T. Cléve u. **H. Juhlin-Dannfelt,** Einwirkung von *Phosphorchlorid auf β-Naphtol*. Das β-Naphtol wurde aus β-Naphtylsulphosäure dargestellt u. durch Destillation gereinigt. Sein Siedepunkt war 285° (nicht corr. oder 294° corr.). Man mischte dasselbe mit Phosphorpentachlorid u. erhitzte die Mischung in einer Retorte, während man einen Strom Wasserdampf hindurchleitete. Die condensirte Flüssigkeit war milchig und setzte bald einen festen Körper ab, welchen man durch Sieden mit alkoholischem Kali u. Destilliren reinigte. So erhielt man das *β-Chlornaphtalin* in vollkommen reinem Zustande. Es bildet eine krystallinische stearinähnliche Masse, schmilzt bei 55,5°, siedet bei 218° (nicht corr. oder 256,5° corr.). Die Siedepunktsbestimmung konnte nur mit einer sehr geringen Menge ausgeführt werden. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Essigsäure und Alkohol und krystallisirt daraus in permutterglänzenden Blättchen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 358.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Buttlerow, Ueber den *Milchsaft des Cynanchum acutum L.* (Ann. Chem. **180**. 349; C.-Bl. 1876. 132.)

F. A. Hartsen, Untersuchungen über *Eucalyptus globulus*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 314.)

B. Delachanal und **A. Mermet,** Spectroskopische Analyse der *Asche der Sporen von Lycoperdon*. Die Asche wurde mit etwas Chlorwasserstoffsäure behandelt, eingetrocknet, die Kieselsäure abgeschieden, der Rückstand wieder mit etwas Chlorwasserstoffsäure auf-

genommen und in die spectroelektrische Röhre (S. 337) gebracht. Man fand durch Bestimmung der Wellenlängen der Spectrallinien Kupfer, Zink, Magnesium und Calcium. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 196.

Boussingault, Ueber den *Einfluss der Ackererde bei der Nitrification der stickstoffhaltigen organischen Substanzen im Dünger*. Die stickstoffhaltigen Substanzen verwandeln sich bekanntlich, wenn sie mit Ackererde oder einem ihr ähnlichen Gemenge gemischt sind, in Nitrate. Die Nitrification ist aber in allen Fällen langsam und tritt nur ein, wenn Sauerstoff und Wasser in angemessenen Mengen vorhanden sind. Schon ältere Versuche haben dargethan, dass der Stickstoff der Atmosphäre hierbei in keinerlei Weise betheiligt ist. Eine Ackererde hatte sich, nachdem sie 11 Jahre lang mit einem grossen Volum Luft eingeschlossen war, sehr stark nitrificirt, aber die Gesammtmenge des in ihr enthaltenen Stickstoffes war nach Ablauf dieses Zeitraumes nicht grösser als im Anfange desselben, im Gegentheil schien es, als wäre in der nitrificirten Erde etwas weniger Stickstoff vorhanden als in der ursprünglichen, eine Beobachtung, die auch schon von Lawes, Gilbert und Pugh im Jahre 1860 gemacht worden ist. Um den Einfluss der verschiedenen Bestandtheile des Bodens bei der Nitrification der organischen Substanzen vergleichsweise zu studiren, verfuhr man folgendermaassen. Die organische Substanz wurde mit Sand, mit Kreide, mit Ackererde gemischt u. das Gemenge in befeuchtetem Zustande in einen Ballon gebracht, der durch eine enge Röhre mit der Luft communicirt; zur Vergleichung wurde unvermischte Ackererde in derselben Weise behandelt. Die Ballons blieben 5 Jahre lang in einem von Westen erleuchteten Zimmer stehen. Die organischen Substanzen, deren Verhalten hierbei studirt wurde, waren Stroh, Rapskuchenmehl, Knochenmehl, geraspeltes Horn, Wollenlappen, Pferdefleisch und Pferdeblut. Diese wurden gemischt 1. mit gewaschenem u. ausgeglühtem Sand (von Fontainebleau), 2. mit gewaschener u. getrockneter Kreide (von Meudon), 3. mit einem sandigen Thonboden, welcher 0,02 Kalk enthielt, 4. mit demselben Boden ohne Beimischung. Dies geschah im Jahre 1860. Nach Ablauf von 5 Jahren wurde dann in allen Gemengen die Salpetersäure und das Ammoniak, welche während dieses Zeitraumes entstanden waren, bestimmt. Die Resultate der zahlreichen Analysen sind folgende: Sowohl der Sand als auch die Kreide haben nur eine sehr geringe Bildung von Salpetersäure und Ammoniak veranlasst, und hiernach scheint die Ansicht, welche der Kreide des Ackerbodens einen grossen Einfluss bei der Salpetersäurebildung beimisst, unberechtigt. Die Ackererde dagegen hatte mit jeder der angewendeten Substanzen eine beträchtliche Nitrification bewirkt. Im Durchschnitt hatten 100 Grm. stickstoffhaltiger Substanz 21,61 Grm. Salpetersäure, enthaltend 5,6 Grm. Stickstoff, geliefert, d. h. etwa die Hälfte ihres Stickstoffes war nitrificirt worden. Die Salpeterbildung im Boden (für sich) hat übrigens eine Grenze, da jedenfalls nicht alle in ihm enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen nitrificirbar sind. 100 Grm. Erde hatten für sich nach 5 Jahren 0,11 Grm. Salpetersäure, enthaltend 0,0285 Grm. Stickstoff, gegeben. 100 Grm. derselben Erde mit 1 Grm. trockenen Blutes vermischt hatten dagegen in der gleichen Zeit 0,50 Grm. Salpetersäure geliefert, von denen sonach 0,39 Grm. (entsprechend 0,10 Grm. Stickstoff) vom Blute herrühren müssen. Hieraus ergiebt sich, dass es nur der eigentliche Ackerboden ist, welcher bei der Oxydation des organischen Stickstoffes eine Rolle spielt u. dass sowohl der Sand als auch die Kreide bei diesem Vorgange von sehr unbedeutendem Einflusse sind. (C. r. **82**. 477.)

M. Nencki, Zur *Geschichte des Indols und der Fäulnissprocesse im thierischen Organismus*. Aus Hundeharn, der nach Fütterung mit Indol erhalten war, lässt sich durch Zusatz von Salzsäure und Chlorkalklösung Indigblau abscheiden, durch Salzsäure allein dagegen ein purpurrother, sublimirbarer Farbstoff, sehr ähnlich, wenn nicht identisch mit dem, welchen Niggeler in des Vf.'s Laboratorium nach Fütterung mit Isatin aus dem Harne isolirt hatte. Grössere Dosen Indol (2 Grm. in 24 Stunden) wurden von dem gleichen Hunde nicht mehr ertragen, der an heftigen Durchfällen, mit Hämaturie verbunden, erkrankte. — Vf. wendet sich hierauf gegen einige von Salkowski ausgesprochene Ansichten über die Zersetzung der Eiweissubstanzen im Thierkörper etc., worauf wir verweisen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 299.)

E. Salkowski, Ueber die Bildung des *Indols im Thierkörper*. Antwort auf die oben erwähnte Bemerkung Nencki's. (Ber. Chem. Ges. **9**. 408.)

7. Analytische Chemie.

G. Pellagri, Ueber die *Anwendung violetter Blumenfarbstoffe als Reagens*. Vf. bestätigt von Neuem, dass solche Farbstoffe sich empfindlicher zur Auffindung von Basen u. Säuren erweisen als Lackmue. Eine Kalilösung in der Verdünnung von 1 : 600000, welche auf Lackmus nicht mehr reagirte, gab noch eine deutliche Reaction auf den Farbstoff der Veilchen, Iris oder Verbena; ja selbst bei 1 : 1200000 war die Reaction noch deutlich. (Gazz. Chim. **6**. 35; Ber. Chem. Ges. **9**. 344.)

H. Schiff bemerkt hierzu, dass er häufig Gelegenheit gehabt habe, sich des *Malven-*

papiers als Reagens zu bedienen und bestätigt dessen ausserordentliche Empfindlichkeit. Es giebt mit (ammoniakfreiem) Anilin eine sehr deutliche, alkalische Reaction. Derartige Blumenextracte sind aber selbst im Dunkeln nur sehr wenig haltbar und werden im zerstreuten Lichte sehr bald missfarbig. Sehr geeignet ist Malven- oder Veilchentinctur, um in Vorlesungen die Elektrolyse von Salzen zu demonstriren, da in der U-förmigen Röhre die grüne alkalische Zone von der violetten neutralen Zone deutlicher absticht. — Zur Darstellung einer sehr empfindlichen, *haltbaren Lackmustinctur* hat er eine im Jahre 1865 von Berthelot* gegebene Vorschrift sehr empfehlenswerth befunden. Auch mit derart bereiteter Lackmustinctur giebt Anilin eine schwache Reaction, welche in diesem Falle jedoch nur im Vergleiche mit einer anilinfreien Probe deutlich hervortritt. Toluidin gab mit derselben Lackmustinctur keine deutliche Reaction. (Ber. Chem. Ges. 9. 344.)

O. Pape, Ein Beitrag zu den *Reactionen der Pflanzengifte*. Die seit einer Reihe von Jahren angewandten concentrirten Säuren zur individuellen Erkennung der Alkaloïde und Glykoside haben bei ihrer Anwendung auf besagte Körper den Nachtheil, Farbenreactionen hervorzurufen, welche an grosser Unbeständigkeit leiden. Der Grund hiervon liegt in der complicirten Structur der Alkaloïde, welche durch den Effect der concentrirten Säuren eine tiefgehende und rasche Zersetzung erleiden. Letztere kann unter Zuziehung des Stärkekörpers (Amylum Tritici) einigermaassen bei einem grossen Theile der Alkaloïde verhindert werden.

Digitalin, die hellgelbe nicht krystallinische Form, welche in den Apotheken und Chemikalienhandlungen gebräuchlich ist, verrieben mit der zehnfachen Menge Stärke zeigt folgende Reactionen: Durch einige Tropfen concentrirte H_2SO_4, so viel dass die Masse Breiconsistenz behält, wird der Stärkekörper schwarzbraun, fügt man dann einige Tropfen HNO_3 hinzu und agitirt mit einem Glasstäbchen, so erscheint durch Schlemmen mit H_2O der Stärkekörper als tiefgrüne Masse. Bei Anwendung von Rohrzucker erscheinen dieselben Reactionen, nur geht durch das Hinzufügen von H_2O der grüne Körper leicht in Lösung und verschwindet so dem Auge. Beide Reactionen sind zur Erkennung sehr geeignet. Digitalinum crystallisatum purum mit der zehnfachen Menge Stärke gemengt zeigt nachstehende Reactionen: Einige Tropfen H_2SO_4 rufen eine dunkelbraune Farbe hervor. Durch HNO_3 und endliches Schlemmen mit H_2O bleibt ein mattgrüner Stärkekörper zurück. Dieselbe Menge Digitalinum crystallisatum mit Rohrzucker zerrieben, zeigt folgende Farbenreactionen: Dünn vertheilte Schichten erscheinen durch H_2SO_4 zuerst gelb, darauf orange; durch Agitiren endlich tief braun. Durch Hinzufügen von H_2O ist leider nicht immer eine grüne Reaction zu beobachten, da der Körper in Wasser löslich ist und verschwindet. Stärke- wie Rohrzucker-Reactionen sind indessen beide charakteristisch. Digitalinum crystallisatum mit der gleichen Menge Stärke und H_2SO_4 braun gefärbt, lässt auch durch HCl und endlich H_2O eine grüne Masse erscheinen. Das gelbe, nicht krystallinische Digitalin zeigt bei derselben Anwendung der Stärke, H_2SO_4, dann HCl, nicht vielleicht erst HCl und dann H_2SO_4, was eine stürmische Chlorwasserstoffentwickelung zur Folge hätte, die nämlichen Reactionen, wie Digitalinum purum, nur tritt beim gelben Digitalin nach der Hinzufügung des Wassers der grüne Körper intensiver auf.

Veratrin mit der zehnfachen Menge Stärke gemengt und einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt, erscheint braungelb, durch Umrühren mittels eines Glasstabes braunroth. Durch HNO_3 u. hierauf H_2O wird der Stärkekörper gelb. Morphin erleidet in der Stärkemischung 1 : 10 durch H_2SO_4 keine Veränderung, welche durch Färbung sich zeigte; setzt man aber hierauf einige Tropfen HNO_3 hinzu und agitirt, so wird der Stärkekörper schön orangefarbig. Veratrin- wie Morphinreaction sind durch ihre ausgesprochenen Farben leicht zu erkennen.

Es lässt sich die Stärke ferner anwenden bei *Codeïn*, *Narcotin*, *Narcein*, *Brucin*, nicht bei *Strychnin*, mit denselben Säuren.

Bei angeführten Reactionen wurden die Säuren in concentrirter Form, und die Alkaloïde mit denselben im trockenen Zustande in einem Porcellanmörser zusammengebracht. (Arch. Pharm. [3] 8. 233.)

8. Technische Chemie.

F. Weinhold, Ueber die Untersuchung des *Nutzeffectes von Kesselfeuerungen* mit Hülfe des Winkler'schen Gasanalysenapparates. (Pol. J. 219. 20. 281. 409.)

L. Gruner, Analyse eines *Flugstaubes aus einem Hohofen* in der Nähe von Longwy. Derselbe enthielt 38 p. c. schwefels. Kalium, etwas kohlens. Kalium und Chlorkalium, im

---

* Eine conc. wässerige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten im Sieden erhalten und dann nach theilweisem Erkalten mit Barytwasser bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt. Den Barytüberschuss entfernt man durch Kohlensäure, filtrirt nach dem Aufkochen und mischt nun die Lösung mit $^1/_{10}$ Volum Weingeist.

Ganzen etwa 43 p. c. Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus einem Gemenge von Schlackenstaub und Kieselsäure. (C. r. 82. 559.)

P. Palmieri, Analyse von *Farbstoffen* aus den Ausgrabungen von Pompeji. Die unorganischen gelben Farbstoffe bestanden aus Ockerarten, mit Gyps oder Thon gemengt. Die rothen unorganischen Materialien waren gebrannte eisenhaltige Erden. In den grünen Farbstoffen war das Färbende eine Eisen- oder Kupferverbindung, ebenfalls mit Thon gemengt. Ein hellrothes sehr haltbares Farbmaterial erwies sich als ein mit einem organischen Farbstoff gefärbter Thon; der Farstoff selbst scheint thierischen Ursprungs zu sein. Vf. erörtert eingehend, welchen von Plinius erwähnten Farbmaterialien die untersuchten Substanzen wohl entsprechen könnten. (Gazz. Chim. 6. 39; Ber. Chem. Ges. 9. 345.)

Ferd. Tiemann, Ueber die der *Coniferyl- und Vanillinreihe* angehörigen Verbindungen. Vf. giebt in dieser Abhandlung eine Zusammenstellung der bis jetzt bei der Untersuchung des Vanillins und der damit verwandten Körper von ihm und Anderen erhaltenen Verbindungen, worüber in verschiedenen Abhandlungen einzeln schon berichtet ist. (Ber. Chem. Ges. 9. 409.)

Ueber den Nachweis der Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten,

von

Dr. Franz Hofmeister.

In einer jüngster Zeit erschienenen Mittheilung sucht es E. Drechsel (Ueber die Oxydation von Glykokoll, Leucin und Tyrosin, sowie über das Vorkommen von Carbaminsäure im Blute. Aus dem phys. Inst. zu Leipzig. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 12 417; C.-Bl. 1876. 179) wahrscheinlich zu machen, dass der Harnstoff im thierischen Organismus aus Carbaminsäure entstehe. Der Gang der Untersuchung, durch die er zu diesem Schlusse gelangt, ist in kurzem folgender. Oxydirte er Glykokoll in ammoniakalischer Lösung mit übermangansaurem Ammon, so gelang es ihm nicht unter den erhaltenen Producten Harnstoff nachzuweisen, dessen Entstehung unter diesen Bedingungen nach den bekannten Versuchen von Schultzen und Nencki (Ztschr. f. Biol. 8. 124) vermuthet werden konnte, wohl aber erhielt er bei näherer Untersuchung Reactionen, die ihn bewogen, in dem Oxydationsgemische die Anwesenheit von Carbaminsäure anzunehmen. Es erschien ihm nur noch fraglich, ob sie sich direct durch Oxydation des Glykokolls oder erst secundär durch Zusammentreffen von Ammoniak und Kohlensäure im Entstehungszustande gebildet habe. Zur Entscheidung dieser Frage stellte er folgende zwei Versuche an. Er oxydirte zunächst Glykokoll mit nur der Hälfte der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Menge übermangansauren Kalis, so dass es zu keiner Bildung von Ammoniak kommen konnte, und da er trotzdem alle ihm als beweisend geltenden Reactionen der Carbaminsäure erhielt, so galt ihm die directe Entstehung der Carbaminsäure aus Glykokoll für erwiesen. In einem zweiten Versuche, bei Oxydation von Ameisensäure in ammoniakalischer Lösung, ergab sich das gleiche Resultat, und dies gab ihm Veranlassung zu der Schlussfolgerung, dass sich Carbaminsäure überall da bilde, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischer Lösung verbrannt werden, oder allgemeiner ausgedrückt, wo überhaupt Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen. Da im Organismus diesen Bedingungen Genüge geleistet sei, so dürfte nach seiner Meinung auch hier Carbaminsäure gebildet werden; und in der That gelang es ihm nach einem umständlichen Verfahren mit Hundeblutserum die ihm für charakteristisch geltenden Reactionen zu erhalten.

Ueber die theoretische Bedeutung dieser Befunde für die Lehre der Harnstoffbildung kann in der That kein Zweifel laut werden, vorausgesetzt, dass sie in einer Weise erhalten sind, die für ihre Richtigkeit genügende Sicherheit bietet; allein bezüglich dieses Punktes konnte ich mich von vornherein mannigfacher Bedenke

nicht erwehren. So muss es bei der ungemeinen Zersetzlichkeit der Carbaminsäure auffallen, dass ihr Nachweis noch nach längerem Verweilen in einer Oxydationslösung gelingen soll, die in Folge der Reduction der übermangansauren Salze nothwendig freies Alkali enthalten muss, und sich überdies spontan stark erwärmt.* Allein eine feste Gestalt erhielten meine Bedenken erst bei näherem Eingehen auf die Reactionen, durch die DRECHSEL die Anwesenheit von Carbaminsäure sicher zu stellen sucht.

Dieselbe zerfällt bei den geringsten chemischen Einflüssen mit Leichtigkeit in Kohlensäure und Ammoniak und man kann dieses Verhalten zu ihrem Nachweise benutzen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit, die natürlich keines dieser Zersetzungsproducte enthalten darf, längere Zeit stehen lässt oder vorübergehend erhitzt; gelingt es jetzt, Kohlensäure und Ammoniak nachzuweisen, so spricht dies dafür, dass die Flüssigkeit ursprünglich Carbaminsäure enthielt, vorausgesetzt, dass die erhaltenen Reactionen nicht von anderen in derselben anwesenden Substanzen herrühren konnten.

Diese Möglichkeit nun ist von DRECHSEL, so weit man dies aus einer Mittheilung ersehen kann, nicht mit genügender Sicherheit ausgeschlossen worden.

Gleich der erste Versuch, der ihm Veranlassung giebt die Entstehung von Carbaminsäure anzunehmen, bietet diesem Bedenken mehr als genügende Anhaltspunkte. Eine ammoniakalische Lösung von Glykokoll wird mit übermangansaurem Ammon völlig oxydirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Calciumnitrat gefällt und vom entstandenen Niederschlage, der aus kohlensaurem und oxalsaurem Kalke besteht, „nach einiger Zeit" abfiltrirt; dass das erhaltene Filtrat sich beim Kochen unter Abscheidung von Calciumcarbonat trübt, ist Dr. Grund genug, die Anwesenheit von Carbaminsäure für erwiesen anzunehmen. Obgleich es nun eine jedem Analytiker geläufige Erfahrung ist, dass sich das frisch gefällte amorphe Calciumcarbonat in der Kälte nur allmälig vollständig abscheidet; und in den gangbarsten Lehrbüchern (vergl. FRESENIUS qualit. Analyse. 14. Aufl. 114, desselb. quant. Analyse 6. Aufl. 156) auf seine Löslichkeit in Ammon- und anderen Neutralsalzen und das Ausfallen des in Lösung gebliebenen Antheiles bei längerem Stehen oder beim Kochen hingewiesen wird, hielt ich es doch für wünschenswerth, mich durch eigene Versuche zu überzeugen, ob dies auch unter den Bedingungen Statt findet, unter denen DRECHSEL im vorliegenden Falle, sowie auch späterhin seine Beobachtungen anstellte.

Es liegt diesbezüglich schon eine interessante Notiz von DIVERS (Chem. N. 21. 247; C.-Bl. 1870 690) vor, aus welcher hervorgeht, dass der durch Zusatz von Ammonium u. Natriumcarbonat zu überschüssiger ammoniakalischer Chlorcalciumlösung entstehende kohlensaure Kalk sich nur sehr allmälig, erst nach Tagen**, völlig abscheidet, und ich kann diese Angabe dahin erweitern, dass an diesem Umstande durch Anwendung von Calciumnitrat statt Chlorcalcium nichts geändert wird. Da nun vorstehender Versuch DRECHSEL's gerade unter diesen Bedingungen — Ueberschuss von Calciumnitrat bei Anwesenheit freien Ammoniaks — Statt fand, so ist es ebenso wahrscheinlich, dass die von ihm beobachtete Ausscheidung von Calciumcarbonat beim Kochen durch diese Versuchsanordnung selbst begründet war, als durch die Anwesenheit von Carbaminsäure, da man nicht annehmen kann, dass „einige Zeit" hinreichen dürfte, um unter diesen Umständen alles Calciumcarbonat krystallinisch und unlöslich werden zu lassen; sie müsste sich denn über einige Tage erstreckt haben. Dass dies aber nicht gemeint sein kann, geht schon daraus hervor, dass sich

---

*J. f. pr. Chem. 419; C.-Bl. 1876. 180. Vgl. hierüber die Angaben von H. ROSE (Pogg. Ann. 46. 361 u 371), von DIVERS (C.-Bl. 1870. 744), sowie auch GMELIN-KRAUT's Handbuch (6. Aufl. 1. Bd. 2. Abth. 517.)

**Ist das Ammoniumcarbonat im Ueberschusse, so ist hingegen die Fällung schon nach einer Stunde vollständig (a. o. a. O.)

Ammoniumcarbamat selbst in wässeriger Lösung binnen einiger Zeit in saures Carbonat umwandelt (Gmelin l. c., Divers, C.-Bl. 1870. 744).

Da in den folgenden Versuchen dieselbe Nachweismethode Drechsel's bei stark alkalischen, aber ammonfreien Lösungen geübt wird, fragte es sich, ob nicht auch hier ein gleicher Fehler unterlaufen sei. Dies scheint in der That der Fall, denn ebenso wie freies Ammoniak wirkt auch Natron-, Kali- und Kalkhydrat hemmend auf die Ausscheidung des Calciumcarbonates ein.

Versetzte ich eine Lösung von verdünntem kohlensauren Natron mit Aetznatron, fällte mit überschüssigem Chlorcalcium und filtrirte nach 3 Stunden von dem entstandenen Niederschlage ab, so blieb das Filtrat, wenn ich es 48 Stunden in luftdicht verschlossenen Stöpselgläsern stehen liess, bis auf die Ausscheidung eines geringen Bodensatzes klar, brachte ich aber etwas von der überstehenden Flüssigkeit in eine mit kohlensäurefreier Luft gefüllte Retorte und erhitzte zum Kochen, so trübte sie sich milchig und sowohl der in der Flüssigkeit suspendirte, als auch der der Wand der Retorte fest anhaftende Niederschlag liessen sich durch die lebhafte Gasentwickelung auf Säurezusatz leicht als kohlensaures Salz constatiren. Um während des ganzen Verfahrens das Hinzutreten von Kohlensäure mit Sicherheit zu vermeiden, war die Retorte einerseits mit einem Aspirator, andererseits am Tubulus mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit einem Glasrohre verbunden; dieses wurde, wenn der ganze Apparat mit kohlensäurefreier Luft gefüllt war, sofort nach Oeffnung des Cylinders, unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit getaucht und nun durch Saugwirkung die Retorte in beliebigem Maasse gefüllt. Wenn dies geschehen war, wurden durch Quetschhähne beiderseits die Schläuche abgeklemmt und der eine davon erst während des Erhitzens geöffnet, nachdem die Verbindung mit dem Aspirator gelöst und das Hinzutreten von Kohlensäure durch eine Kalivorlage unmöglich gemacht worden war.

In dieser Weise gelang es mir auch nachzuweisen, dass Kalkwasser, und zwar nicht blos frisch bereitetes, sondern auch solches, das seit Wochen in einem verschlossenen Gefässe unbenutzt gestanden hatte, sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Carbonat trübt, so dass es scheint, dass das Lösungsvermögen des Kalkhydrates für kohlensauren Kalk ein zeitlich unbegrenztes ist. Nur nebenbei sei darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Befund es gestattet, die obigen Beobachtungen von Divers und mir unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen; freies Alkali muss aus überschüssigem Chlorcalcium wenigstens zum Theil Kalkhydrat frei machen, und dessen Anwesenheit erklärt die Löslichkeit des Carbonates.

Drechsel scheint selbst zu fühlen, dass durch die besprochene einzige Reaction die Anwesenheit von Carbaminsäure nicht genügend dargethan sei, und bei dem nächsten Versuche nimmt er auch die Entstehung von Ammoniak als beweisendes Moment zu Hülfe. Er vermeidet daher den Zusatz von Ammoniak, oxydirt das Glykokoll mit nur der Hälfte der zur völligen Zersetzung nöthigen Menge übermangansauren Kalis, versetzt die filtrirte Flüssigkeit in einem Stöpselcylinder zunächst mit frischer Kalkmilch, dann mit Chlorcalcium und prüft das so erhaltene klare Filtrat auf die Gegenwart von Carbaminsäure und die Abwesenheit von Ammoniak in folgender Weise (J. pr. Chem. [N. F.] 12; C.-Bl. 1876. 180):

a. „die Flüssigkeit in einer sehr langhalsigen kleinen Retorte zum Sieden erhitzt trübt sich stark durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk; die während des Kochens entweichenden Dämpfe bläuen stark Lackmus;

b. ein Stöpselcylinder wurde bis zum Halse mit der Lösung gefüllt u. luftdicht verschlossen; am folgenden Tage hatten sich an den Wandungen lauter kleine Kryställchen von kohlensaurem Kalke angesetzt, während die Flüssigkeit mit Kalilauge versetzt und filtrirt mit dem Nessler'schen Reagens eine stark gelbbraune Fällung gab;

c. die Flüssigkeit unmittelbar mit Kalilauge versetzt gab einen weissen Niederschlag, das Filtrat von diesem mit Nessler'schem Reagens keine Reaction in der Kälte, beim Kochen aber trat sofort gelbbraune Fällung ein; wurde die Flüssigkeit zuerst einmal aufgekocht und dann mit Kalilauge und Nessler'schem Reagens versetzt, so entstand sofort ein starker hellbrauner Niederschlag."

Wenn man bedenkt, dass in dem nach DRECHSEL's Verfahren erhaltenen Oxydationsgemische in Folge von Reduction der Uebermangansäure Kalihydrat frei werden und an der Luft — von einem Abschlusse derselben wird keine Erwähnung gethan — zum Theil in kohlensaures Salz übergehen muss, dass überdies Kalkhydrat zugesetzt wird u. somit alle Bedingungen erfüllt sind, unter denen Calciumcarbonat in Lösung geht; wenn man sich ferner erinnert, dass die zur Prüfung verwendete Flüssigkeit nach DRECHSEL's eigener Angabe wesentlich aus der sich leicht unter Abspaltung von Ammoniak zersetzenden Oxaminsäure, vielleicht neben einem Reste noch unveränderten Glykokolls bestehen muss: so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass die obigen scheinbar so beweisenden Reactionen sich auch bei Abwesenheit jeder Spur von Carbaminsäure ganz genügend erklären lassen. Folgender Versuch bewies dies in eclatantester Weise: Eine Lösung von chemisch reiner Oxaminsäure* in verdünntem kohlensauren Natron, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt und nun genau nach obigem Verfahren DR's. behandelt, gab dieselben Reactionen in exquisitester Weise.

Dies ist leicht erklärlich. Das vorhandene Kalkhydrat verhindert das völlige Ausfallen des Calciumcarbonates und dieses scheidet sich beim Stehen (b) allmälig in mikroskopisch kenntlichen Kryställchen (in meinem Falle Kalkspathformen) oder sofort beim Kochen (a) als staubförmiger Niederschlag aus; das Auftreten von Ammoniak aber beruht auf der grossen Zersetzlichkeit der Oxaminsäure in alkalischer Lösung; genügt es ja eine Lösung derselben in sehr verdünntem kohlensauren Natron einmal aufzukochen, um bei Zusatz von NESSLER's Reagens einen mächtigen hellbraunen Niederschlag zu erhalten, während vor dem Kochen nicht einmal eine Gelbfärbung auftrat (a und c). Wie die Siedetemperatur wirkt auch Stehenlassen in wenig freies Alkali enthaltender Lösung durch 24 Stunden zersetzend ein (b), und eine klare Mischung von obiger Oxaminsäurelösung und Nessler'schem Reagens giebt in der Kälte schon nach einigen Stunden, beim Erhitzen sofort den charakteristischen Niederschlag (c).

Auch zwei ganz gleich angestellte Versuche, in denen statt Oxaminsäure Glykokoll verwendet wurde, gaben positive Resultate, bis auf den Ammoniaknachweis bei b, der einigermaassen zweifelhaft ausfiel.**

Dieselbe Art der Beweisführung wie der vorliegende zeigt auch der nächstfolgende Versuch, den DR. für die Entstehung von Carbaminsäure bei Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Ameisensäure ins Treffen führt. Dass die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk beim Kochen kein genügender Beweis für seine An-

---

*Dieselbe war nach der Angabe von TOUSSAINT (C.-Bl. 1861. 961) aus Oxaläther dargestellt u. durch Versetzen des erhaltenen oxaminsauren Ammoniaks mit Salzsäure abgeschieden worden. Da ihre Lösung jedoch noch mit NESSLER's Reagens einen Niederschlag gab, wurde sie nochmals in verdünntem kohlens. Natron in der Kälte gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen erwies sie sich als völlig ammonfrei.

**Eine Schwierigkeit dieser Reactionen, die DR. ganz mit Stillschweigen übergeht, besteht darin, dass stark alkalische Lösungen durch Papier filtrirt (wie bei c) aus diesem so viel Ammoniak aufnehmen, dass sie hinterher mit NESSLER's Reagens sich gelb färben, und zwar fand dies bei dem mir zu Gebote stehenden schwedischen Filterpapiere in noch höherem Grade Statt, als bei der gewöhnlichen Sorte. Dieser Umstand ist übrigens, weil ich ihn kannte, für meine Beobachtungen von keiner Bedeutung, da das Auftreten des charakteristischen Niederschlages von Mercurammonjodid mit einer blossen Gelbfärbung keinen Vergleich, viel weniger eine Verwechslung zulässt. Reactione- blos letztere auftrat, liess ich wie im vorliegenden Falle nur als zweifelhafte gel-

nahme ist, braucht nicht nochmals erwähnt zu werden, und dass auch die ganz beiläufig erwähnten zu gleichem Zwecke angestellten Oxydationsversuche mit Leucin und Tyrosin wenig Anspruch auf Vertrauen machen können, ist leicht erklärlich.

Wenn nun auf solche Beobachtungen gestützt, Dr. die Meinung ausspricht, dass überall und auch im thierischen Organismus, wo Kohlensäure und Ammoniak im Entstehungszustande zusammentreffen, Carbaminsäure aufträte, so scheint es mir, dass er bei dieser Schlussfolgerung auch noch den einschränkenden Beisatz „im Entstehungszustande" hätte weglassen können; denn nach seiner Nachweismethode wird man eben überall Carbamat entdecken, wo kohlensaure Salze in alkalischer Lösung mit Substanzen zusammentreffen, welche durch Alkalien leicht unter Ammoniakentwickelung zersetzt werden.

Dieselbe Unzuverlässigkeit der Methode wie bisher zeigt auch die letzte von Dr. zur Unterstützung seiner Hypothese herangezogene Beobachtung, der Nachweis von Carbaminsäure in centrifugirtem Hundeblutserum. Die aprioristischen Bedenken, die sich hiergegen geltend machen liessen, will ich ganz mit Stillschweigen übergehen, da sich deren genug aus dem eingeschlagenen Verfahren selbst ergeben.

Drechsel versetzt centrifugirtes Blutserum mit dem dreifachen Volum käuflichen absoluten Alkohols, fällt die von dem ausgefallenen Eiweiss abfiltrirte Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten wässerigen Chlorcalciumlösung aus und versetzt das von dem albuminoide Substanzen enthaltenden Niederschlage getrennte Filtrat mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction. Der hierbei entstehende kleisterähnliche Niederschlag wird auf's Filter gebracht, ein Mal mit absolutem Alkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Nach Dr. enthält er „Kalkhydrat, etwas kohlensauren und carbaminsauren Kalk, letzteren vielleicht als basisches Salz, $NH_2.CO.O.Ca.OH$, Extractivstickstoff"; ob letzterer stickstoffhaltig oder stickstofffrei, wird nicht gesagt. — Die fein zerriebene, ganz trockne Masse wird in einem luftdicht verschlossenen Gefässe mit destillirtem Wasser geschüttelt und das klare Filtrat der so entstandenen Lösung in eine mit Wasser gefüllte Retorte der Art eingebracht, dass keine Luft mit hineingelangt. Beim Erhitzen zum Kochen trübt sich nun die Flüssigkeit unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk, und nach viertelstündigem Sieden liess sich in der vorgeschlagenen Salzsäure mit Nessler'schem Reagens leicht Ammoniak nachweisen. Dies lässt sich jedoch auch ohne Zuhülfenahme von Carbaminsäure erklären. Die Ausscheidung von Calciumcarbonat wird sofort begreiflich, wenn man sich erinnert, dass der durch Kalilauge erhaltene Niederschlag Aetzkalk enthält, dass dieser bei obigem Verfahren in Lösung gehen muss und dass gegen die Aufnahme von Kohlensäure aus der umgebenden Luft bis zu dem Moment, wo die Flüssigkeit in die Retorte gebracht wird, keine andere Vorsichtsmaassregel in Anwendung kommt als die, dass das Schütteln des Niederschlages mit Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefässe erfolgt. Ob das angewandte destillirte Wasser, ob die in das Gefäss nothwendig mit hinein gelangende Luft kohlensäurefrei war; wie es verhindert wurde, dass beim Filtriren der Aetzkalklösung Kohlensäure hinzutreten konnte, hierüber kein Wort. Drechsel's Bedenken beziehen sich nur auf die Verhinderung des Luftzutrittes während des Erhitzens und Kochens. Dass auch die klarste Kalkhydratlösung sich bei gleicher Behandlung unter Abscheidung des in der Kälte gelösten Carbonates trüben kann und thatsächlich trübt, ist ihm eben gänzlich entgangen.

Aehnlich verhält es sich mit der Entwickelung von Ammoniak. Ob sich die in dem verwendeten Niederschlage befindlichen Extractivstoffe in dem beim Schütteln entstehenden Kalkwasser lösen, wird von Dr. ganz mit Stillschweigen übergangen, es ist jedoch klar, dass in diesem Falle, wenn sie stickstoffhaltig sind, die Entwickelung von Ammoniak beim Kochen einer solchen alkalischen Lösung auf ihre Rechnung kommen kann. Diese Annahme wird aber sehr wahrscheinlich, wenn man be-

denkt, wie leicht albuminoide Substanzen allen frisch entstehenden Niederschlägen anhaften, und dass für deren völlige Entfernung die angewandte Fällungsmethode mit Alkohol und Chlorcalcium u. ein einmaliges Auswaschen mit absolutem Alkohol gar keine Garantie bietet.

In der That zeigte es sich, dass eine Lösung von 1 C.-C. etwa zweiprocentigen Kalialbuminates* in etwas kohlensaurem Natron mit 150 C.-C. destillirten Wassers verdünnt und nun mit peinlichster Genauigkeit nach obigem Verfahren behandelt, beim Alkalischmachen mit Kalilauge gleichfalls einen kleisterähnlichen Niederschlag gab, der ein Mal mit absolutem Alkohol gewaschen und genau wie oben behandelt in der mit Wasserstoff gefüllten Retorte eine starke Ausscheidung von kohlensaurem Kalk und eine wenn auch geringe so doch deutliche Ammoniakreaction in der vorgelegten Salzsäure constatiren liess.

Wie Dr. die bekanntermaassen aus der ungemeinen Empfindlichkeit u. Schärfe des Nessler'schen Reagens entspringenden Schwierigkeiten überwand, ist aus seiner Darstellung nicht ersichtlich; ich will daher meine diesfälligen, nicht immer angenehmen Erfahrungen — eine Illustration des „allzu scharf macht schartig" — ganz mit Stillschweigen übergehen und nur bemerken, was Drechsel zu erwähnen unterlassen hat, dass für die vorliegenden Proben nur ganz frisch bereitete, vor jedem Versuche von Neuem controllirte Reagentien in Verwendung kamen, dass die entscheidenden Versuche in einem von den gewöhnlichen kaum je ammoniakfreien Arbeiträumlichkeiten getrennten Raume vorgenommen wurden und dass ich mich zum Ueberflusse nach Zusammenstellung des ganzen Apparates durch 5 Minuten langes Erhitzen der Retorte während gleichzeitiger Durchleitung des Wasserstoffgases durch Prüfung eines Theiles der vorgelegten Salzsäure von seiner völligen Brauchbarkeit überzeugte. Nun erst wurde die klare Lösung eingebracht, durch 5 Minuten gekocht und dieselbe Salzsäure gab nun das obige positive Resultat.

Ich hätte es nun, wie ich glaube, nicht nöthig, auf den von Drechsel angeführten Controllversuch näher einzugehen, welcher darthun soll, dass wirklich Ammoniumcarbamat bei gleicher Behandlung die obigen Reactionen giebt, dies käme nur in Betracht, wenn man diese Möglichkeit anfechten wollte. Hierzu habe ich aber um so weniger Grund, als ein ganz gleicher Versuch bei dem eine durch minutenlanges Kochen mit Ammoniak von Carbamat befreite Lösung von kohlensaurem Ammon dem carbaminsauren Ammon substituirt wurde, nach obiger Behandlung gleichfalls eine starke Trübung von Calciumcarbonat und eine geringe aber deutliche Ammoniakreaction ergab, wobei ich jedoch nicht entscheiden will, ob letztere von etwa dem Niederschlage noch anhaftendem Ammoniak herrührte, oder ob dieses erst beim Filtriren der stark alkalischen, ätzkalkhaltigen Lösung aus dem Filterpapiere aufgenommen wurde. Jedenfalls bedarf die Annahme Drechsel's, dass die Carbaminsäure sich nicht in dem durch Chlorcalcium erzeugten, wohl aber in dem auf Kalizusatz erhaltenen Niederschlage findet, einer exacteren Begründung, als sie durch die wohlfeile Annahme eines schwer löslichen basischen Kalkcarbamates gegeben ist.

Ich glaube im Vorliegenden genügend dargethan zu haben, dass den Versuchen Drechsel's die nöthige zwingende Beweiskraft abgeht, und dass daher vor der Hand die Entstehung von Carbaminsäure durch Oxydation von Amidosäuren, sowie deren Anwesenheit im Blute nicht als erwiesen betrachtet werden können. Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass Basaroff bei einer analogen Untersuchung die Frage, ob

---

* Ich wählte letzteres aus dem Grunde, weil die Annahme nahe liegt, dass nicht alles im Blute vorhandene Albuminat durch Versetzen mit Alkohol nach Dr's. Verfahren mit den übrigen Eiweisskörpern niederfiel und der Rest sich daher den später entstehenden Niederschlägen beimischen konnte. Es soll damit nicht behauptet werden, dass es in der That diese Rolle gespielt habe.

das käufliche Ammoniumcarbonat carbaminsaures Salz enthalte, durch Reactionen nicht zu entscheiden vermochte, und doch hatte es dieser mit einem seiner procentischen Zusammensetzung nach genau bekannten Körper, nicht wie DRECHSEL mit einem unvollkommen bekannten Gemenge organischer Substanzen zu thun. Dass die von Letzterem vorgetragene neue Theorie der Harnstoffbildung durch die Erschütterung ihrer wesentlichsten Stützen nicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt, brauche ich nicht erst zu erörtern.

Nachdem die vorstehenden Controllversuche meine anfänglich gehegten Bedenken so vollständig bestätigt hatten, glaubte ich mit denselben im Interesse der Sache um so weniger zurückhalten zu dürfen, als auch anderen Orts ausgesprochene Zweifel eine genauere Darlegung zu erheischen schienen. (Pflüger's Arch. 12. 337; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Härten des Stahles, von ANT. JAROLIMEK. (Fortsetzung aus vor. Nummer.) Um der obigen Bedingung: dem raschen Abzug der Dämpfe, zu genügen, erweisen sich vielmehr die folgenden Mittel als angezeigt:

1. Langsames Eintauchen. Da hierbei stets nur die Oberfläche des Wassers zur Hauptwirkung gelangt, an welcher die Dämpfe sofort in die Luft entweichen können, so muss bei richtiger Wahl der Eintauchgeschwindigkeit der Erfolg jenen der gewöhnlichen Unterwasserhärtung übertreffen. In Fällen, wo der ausser Wasser nachrückende Stahlkörper nicht genügend lange heiss bleiben kann, ist die Methode natürlich nicht anwendbar. Zum Härten von Feilen und ähnlichen Gegenständen ist das Verfahren indessen schon üblich.

2. Strahlhärtung. Dieses ebenfalls schon bekannte Verfahren wirkt sehr kräftig. Der Grund davon liegt aber weniger in dem sonst betonten Umstand (siehe KARMARSCH Tech. 10): dass dabei stets frische Wassermassen mit dem Stahle in Berührung treten, als in dem durch den kräftig vordringenden Wasserstrahl bewirken raschen Mitreissen der Dämpfe. Der beste Beweis hierfür ist, dass Vf. durch einen 150° heissen, einem Dampfkessel entströmenden Wasserstrahl bei einem mehrere Millimtr. dicken Stahldrahte eine sehr grosse Härte erzielte.

3. Spritzhärtung. Dieses Verfahren besteht einfach in der Anwendung einer feinen Brause an Stelle der Strahl-Douche. Die Wirksamkeit der Regen-Douche ist aber eine ganz andere, als die der Strahl- oder Giess-Douche, und kaum dachte noch Jemand daran, ihre Wirkung durch Verwendung eines Minimums von Wasser auf das höchste Maass zu steigern. Diese Möglichkeit ist aber bei Anwendung der Regen-Douche allerdings vorhanden. Während nämlich bei der Strahl-Douche der Dampf, wie gesagt, von den heftig andringenden Wassermassen mitgerissen werden muss, und daher in der That viel Wasser erfordert wird, bleibt bei der Regen-Douche zum Entweichen des Dampfes der ganze Raum zwischen den einzelnen Wasserfällen offen, dessen Querschnitt leicht hundert u. mehrmal grösser als der aus überaus feinen Wasserfäden zusammengesetzte Querschnitt des zuströmenden Wassers gewählt werden kann. Und da dieser Dampfabflussraum eben um so grösser wird, einen je geringeren Raum das zuströmende Wasser beansprucht, so folgt daraus, dass zur Erzielung des leichtesten Abflusses der Dämpfe, resp. zur stärksten Härtung des Stahles, die geringst zulässige Menge Wasser anzuwenden ist.

Hierbei sind jedoch zwei sehr wesentliche Umstände zu beachten. 1. Ist zur Abkühlung, resp. Härtung in der hier in Rede stehenden Weise heisses Wasser anstatt kalten Bedingung, da kaltes Wasser eine verhältnissmässig längere Zeit braucht, um sich bis zum Sieden zu erhitzen, daher es sich in der Nähe der heissen Fläche staut und so die beabsichtigte Wirkung abschwächt. 2. Muss der den Ausfluss des Wassers bewirkende Druck möglichst hoch gehalten werden, damit die entstehenden, zwar schnell expandirenden, doch aber etwas gepressten Dämpfe von den Wasserstrahlen leicht überwunden werden.

Da hierbei das ganze den heissen Strahl treffende Wasser verdampfen soll, so müssen die Wasserstrahlen äusserst dünn sein, was aber deren Geschwindigkeit — der Reibung in den Ausströmungsöffnungen wegen — wieder herabzieht, somit in dieser Hinsicht eine praktische Schwierigkeit besteht.

Deshalb empfiehlt sich schliesslich besser:

4. Das Härten mit Wasserstaub, wozu die meisten der gebräuchlichen Zerstäubungsgebläse anwendbar sind. Da diese Apparate ein Gemenge von Luft und feinstvertheilten Wasserstäubchen (nach Umständen nebst Dampf) liefern, das mit weit höherer Geschwindigkeit gegen den heissen

Stahl stösst, so wird damit nicht allein eine rasche Verdampfung, sondern auch ein rasches Hinwegreissen der entstehenden Dämpfe bewirkt und dadurch die Möglichkeit einer ausserordentlichen, und was das Wichtigste ist, auch einer gleichmässigen Härte des Stahles gegeben.

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Ueber die Entgypsung des Wassers durch oxalsauren Baryt, von F. Anthon. Was die zur vollständigen Entgypsung nöthige Menge oxals. Baryts betrifft, so richtet sich diese natürlich nach der Menge des zu beseitigenden Gypses, der bekanntlich 400 bis 430 Gwthle. Wasser zu seiner vollständigen Lösung benöthigt. Aber nicht allein nach der Menge des Gypses richtet sich die Menge dieses Mittels, sondern es ist diese auch abhängig von der Temperatur, bei welcher man die Entgypsung vornimmt, und weiter von der Zeitdauer, während welcher der oxals. Baryt auf den Gyps wirkt. Je grösser die Menge des Mittels, dem Gyps gegenüber, je höher die Temperatur und je länger die gegenseitige Einwirkung dauert, eine um so geringere Menge desselben genügt zur vollständigen Entgypsung. Bei einigen in dieser Richtung angestellten Grundversuchen ergab sich Folgendes.

Als zu 3000 Thln. gesättigter Gypslösung, welche 7,5 Thle. (als krystallisirt angenommenen) Gyps enthielten, 11 Thle. oxalsaurer Baryt gebracht u. unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang bei 25 bis 31° in Berührung gelassen wurden, war noch nicht aller Gyps zersetzt, was jedoch nach weiterem Verlaufe von einigen Stunden vollständig der Fall war, als noch 3 Thle. oxalsaurer Baryt zugesetzt wurden. Als weiter zu 3000 Thln. conc. Gypslösung (= 7,5 Gyps) 17 Thle. oxals. Baryt gegeben und bei 37 bis 50° öfters kräftig umgeschüttelt wurde, war die Flüssigkeit nach 3 Stunden absolut gypsfrei. Als jedoch dieselben Mengenverhältnisse von Gypslösung und oxals. Baryt nicht erwärmt, sondern bei 12—15° aufeinander wirken gelassen wurden, war die Entgypsung erst nach 60 Stunden beendet. Was also durch eine Wärme von 37—50° unter sonst gleichen Umständen schon nach 3 Stunden erreicht war, dazu waren bei einer Temperatur von 12—15° 60 Stunden, also eine 20fache Zeitdauer erforderlich. Bei einer Steigerung der Wärme auf 94—100° war nach $^1/_4$ Stunde noch nicht aller Gyps verschwunden, was jedoch nach $^1/_2$ Stunde der Fall war. Zur gänzlichen Beseitigung von 7,5 Gwthln. Gyps durch 17 Gwthle. oxals. Baryt waren also nöthig: bei 12—15° Temperatur 60 Stdn.; bei 37—50 3 Stdn.; bei 94—100 $^1/_2$ Stde. — Auf 3000 Thle. Gypslösung 14 Thle. oxalsauren Baryt in Anwendung, war selbst 2 stündiges Erhitzen auf 94—100° nicht genügend, um allen Gyps zu beseitigen, wogegen selbst bei der niederen Temperatur von 12—15° aller Gyps nach 5 Stunden verschwunden war, wenn die Menge des oxalsauren Baryts auf 25 Thle. (für 3000 Grm. Gypslösung, resp. 7,5 Grm. Gyps) gesteigert wurde. Nach dem Gesagten empfiehlt sich am besten die Anwendung einer Wärme von 94—100° und zwar nicht blos deshalb, weil man dann mit der geringsten Menge oxalsauren Baryts auskommt, sondern auch darum, weil man in viel kürzerer Zeit zum Ziele gelangt, und endlich weil die gefällten Stoffe durch Anwendung von Hitze einen so dichten, schweren und geringvolumigen Zustand annehmen, dass deren Beseitigung selbst ohne Filtration eine sehr leichte ist.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass zur Erreichung vollständiger Entgypsung in allen Fällen mehr oxalsaurer Baryt nöthig war, als die Theorie erforderte. Nach dieser sollten zur Beseitigung von 86 Thln. Gyps, 126,6 Thln. oxalsauren Baryts, also auf 7,5 des ersteren 10 Thle. des letzteren genügen, wo doch selbst im günstigsten Falle davon 16 Thle. nöthig werden.

Der Grund davon liegt wohl darin, dass der sich bildende schwefelsaure Baryt und oxalsaure Kalk, als im Wasser unlösliche Stoffe, den Kern der einzelnen Partikelchen des oxalsauren Baryts der Art inkrustiren, dass ein namhafter Theil desselben der Zersetzung entzogen wird. (Polyt. Journ. 219. 546.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 23. **Chemisches** 7. Juni 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat, von ISIDOR SOYKA. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Clausius, Ueber das Verhalten des *elektromotorischen Grundgesetzes* zum Princip von der Erhaltung der Energie und über eine noch weitere Vereinfachung des ersteren. (Pogg. Ann. 157. 489.)

S. Subic, Ueber ein *Manometer-Hygrometer* zur Bestimmung des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre. Vf. giebt zwei hierzu geeignete Methoden an, welche sich beide auf die Thatsache stützen, dass der Barometerstand die Summe des Druckes der trocknen Luft und der Spannkraft des jeweiligen Wasserdampfes der Amosphäre anzeigt. Bei der ersten Methode der Abkühlung unter den Thaupunkt bedient sich der Verf. eines Literkolbens mit offenem Manometer und Aspirator. In dem darin luftdicht abgeschlossenen Luftvolumen erscheint nach der Abkühlung der Wasserdampf gesättigt, daher ergiebt sich der Rest seiner Spannkraft aus Tabellen, während die Expansivkraft der trocknen Luft nach bekannten Gesetzen für den Endzustand ermittelt wird. Aus beiden wird schliesslich eine Formel zur Berechnung der Spannung des Wasserdampfes der geprüften Luft abgeleitet. Nach der zweiten Methode des Trocknens eines Luftvolumens wird die Expansivkraft der getrockneten Luft an einem offenen Manometer beobachtet. Der Versuch kann mit zwei communicirenden Gefässen ausgeführt werden, wovon eines als Saug-, das andere als Manometergefäss dient. Auf seinem Wege von einem Gefässe zum anderen geht die mittels Quecksilber verdrängte Luft durch den Trockenapparat. Da aber der schädliche Raum dieses Apparates gross ist, so wird ein anderer Apparat empfohlen, bei welchem alle wesentlichen Theile des ersteren in einem Cylinder vereinigt erscheinen. Der Kolben dieses Cylinders dient zugleich zum Einsaugen und zum Trocknen der Luft. Hier kann der schädliche Raum im Verhältnisse zum Cylinderinhalte vernachlässigt werden, daher giebt im einfachsten Falle, wo Volumen, Temperatur und Barometerstand während des Versuches constant bleiben, ein offenes Manometer die Spannkraft des Wasserdampfes der untersuchten Luft unmittelbar an. (Wien. Anz. 1876. 67.)

Pfaundler, Das *Princip der ungleichen Molekülzustände*, angewendet zur Erklärung der übersättigten Lösungen, der überschmolzenen Körper, der Siedeverzüge, der spontanen Explosionen und des Krystallinischwerdens amorpher Körper. Die Abhandlung zerfällt in vier Capitel. Der Vf. sucht darin zu zeigen, dass dasselbe Princip, welches er seiner Zeit zur Erklärung der Dissociation, der reciproken Reactionen und kürzlich zu einer Theorie des weichen Aggregatzustandes, der Regelation und Rekrystallisation benutzt hat, sich auch zur Erklärung der im Titel dieser Abhandlung angeführten Erscheinungen verwenden lasse. Er erwähnt, dass er die Grundzüge dieser Abhandlung bereits im Juni 1874 mündlich, dann Anfangs 1875 in den Berichten des naturw. med. Vereines in Innsbruck publicirt habe, also geraume Zeit, bevor DE COPPET unabhängig eine fast identische Theorie der übersättigten Lösungen veröffentlichte. (Wien. Anz. 1876. 85.)

O. Chwolson, Ueber den *Mechanismus der magnetischen Induction.* (Pogg. Annal. Suppl. 7. 535.)

J. Brunn, Versuche über *elektrische Uhren*. (Pogg. Ann. **157**. 411.)

J. C. Draper, *Einwirkung der Wärme auf das Drehungsvermögen der Chininlösungen*. (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 42.)

F. J. M. Page, *Gasregulator* zum Erhitzen von Luftbädern, Wasserbädern etc. auf constante Temperatur. (Journ. Chem. Soc. [2] **14**. 24.)

4. Organische Chemie.

O. Völker, Ueber das *Aethylpropylcarbinol*. Vf. hat auf Liebig's Veranlassung durch trockne Destillation eines Gemenges von butters. und propions. Kalk das *Aethylpropylketon* dargestellt und zugleich den Nachweis geliefert, dass bei dieser Operation auch Aceton, Diäthylketon und Dipropylketon entstehen. Aus dem bei 122—124° siedenden Aethylpropylketon wurde durch nascirenden Wasserstoff das entsprechende Carbinol (Sdp. 134,5 bis 135,5°) dargestellt und endlich durch Oxydation desselben nachgewiesen, dass es wirklich Aethylpropylcarbinol sei. Die Oxydationsproducte waren nämlich Aethylpropylketon und Propionsäure. (Wien. Anz. 1876. 60.)

P. F. van Hamel Roos, Ueber *reines krystallisirtes Glycerin*. Vf. hat der chemischen Gesellschaft zu London eine grosse Quantität (56 Pfd.) krystallisirtes Glycerin vorgelegt. Er hat gefunden, dass vollkommen reines und trocknes Glycerin freiwillig krystallisirt, sobald es auf —3° C. abgekühlt und heftig geschüttelt wird oder wenn man einen Glycerinkrystall hineinbringt. Uebrigens nimmt ein Glycerinkrystall auch in gewöhnlichem käuflichen Glycerin rasch an Grösse zu, wenn man die Flüssigkeit gut abkühlt; die Verunreinigungen bleiben dabei in der Mutterlauge. Vf. hat Redtenbacher's Versuch über die Gährung des Glycerins unter Entstehung von Propionsäure wiederholt, aber mit reinem Glycerin keine Gährung erhalten. (Chem. N. **33**. 126.)

A. Oppenheim und **H. Precht**, Ueber die *Zersetzung des Essigäthers durch Wärme*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 325.)

A. Oppenheim und **H. Precht**, Ueber die *Bildung von Acetoessigäther und Oxyuvitinsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 318.)

A. Oppenheim und **H. Precht**, Darstellungsmethode und Eigenschaften der *Dekydracetsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 323.)

R. Warington, Ueber *Weinstein* und *Weinsäure*. (N. Rep. Pharm. **25**. 136; C.-Bl. 1876. 69.)

P. C. O'Sullivan, Ueber *Maltose*. Die durch Einwirkung von Malzextract auf Stärkemehl entstehende Maltose ist nicht ein blos mechanisches Gemenge von Dextrose und Levulose, sondern eine definitive chemische Verbindung. (Chem. N. **33**. 61; Ber. Chem. Ges. **9**. 281.)

L. Barth, Notiz über ein *ätherartiges Derivat des Resorcins*. Schon früher (Ann. Chem. **164**. 122 Note) hat Vf. durch Behandlung von Resorcin mit Wasserstoffsäuren unter erhöhtem Drucke einen harzartigen Körper von prachtvollem Dichroismus gewonnen. Neuerlich hat er denselben Körper durch Behandlung von schmelzendem Resorcin mit Na und CO_2 oder mit Na allein wieder erhalten. Derselbe scheint identisch mit einem von Böttinger in der auf S. 246 citirten Abhandlung erwähnten Körper zu sein. Mittels Salzsäure erhalten stellt er nach dem Lösen in Ammoniak u. Fällen mit einer Säure hellbraune Flocken dar, die ausgewaschen und filtrirt nach dem Trocknen auf der Oberfläche einen prachtvollen grünen Metallschimmer annehmen und nach dem Zerreiben ein intensiv scharlachrothes Pulver geben, das beim Drücken wieder Metallglanz zeigt. Die Analysen weisen ihm die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ zu, wonach er aus 2 Mol. Resorcin unter Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden kann und eine Art Aether des Resorcins darstellt. Mit Zinkstaub erhitzt erhält man daraus, wenn auch nicht in bedeutender Menge, Benzol, dem durch den Geruch erkennbar (als secundäres Product) etwas Diphenyl beigemischt ist. Der Körper färbt Wolle u. Seide, erstere fleischroth, letztere etwas intensiver, gelbroth. Doch ist sein Färbevermögen nicht sehr bedeutend. (Ber. Chem. Ges. **9**. 308.)

Aug. Vogel, Zur Kenntniss der *Salicylsäure*. Die neueren Untersuchungen über die Salicylsäure weisen einige Widersprüche auf, namentlich in Bezug auf die Löslichkeit derselben. Dieselben beruhen einerseits in der Löslichkeitsbestimmung selbst, andererseits in der Art und Weise, wie die Lösung hergestellt wird. Vf. bedient sich zur Bestimmung des Salicylsäuregehaltes einer wässerigen Lösung des Titrirverfahrens mit Natronlauge, welche Methode nicht nur weniger umständlich, sondern jedenfalls auch sicherer ist als das Eindampfen und Trocknen des Rückstandes, da die Salicylsäure schon bei 125° flüchtig ist und überdies auch durch die Wasserdämpfe theilweise mit fortgerissen wird. Die Herstellung der Lösung geschieht sicherer durch Auflösen in kochendem Wasser und Erkaltenlassen als durch kaltes Wasser. Im ersteren Falle ergiebt sich die Löslichkeit ziemlich constant 1 : 300, im anderen beobachtet man Differenzen von 1 : 400 bis 1 : 500. Viel bedeutender als im Wasser ist bekanntlich die Löslichkeit der Salicylsäure in Glycerin. Durch schwaches Erwärmen kann man eine Lösung im Verhältnisse von 1 : 60 herstellen. Diese

hält sich unverändert klar bis zu einer Temperatur von +14° R. und beginnt erst bei +12° R. trübe und dickflüssig zu werden. Diese Lösung dürfte sich zu chirurgischen Zwecken besonders empfehlen. (N. Rep. Pharm. **25**. 178.)

Ed. Schaer, Ueber die *Entfärbung der Indigolösung und anderer Pflanzenfarbstoffe durch verschiedene Schwefelverbindungen*. Als entfärbende Substanzen sind in erster Linie die hydroschweflige Säure SO_2H_2 und in zweiter die seit längerer Zeit bekannten Wasserstoffpersulphide H_2S_2 und H_2S_3, zu nennen. Nach ziemlich allgemein verbreiteter Annahme wird die bleichende Wirkung der eben erwähnten Substanzen auf gelösten Indigo einer Reduction dieses Farbstoffes zu Indigweiss zugeschrieben und diese Ansicht durch die Thatsache gestützt, dass die entfärbte Farbstofflösung durch einfaches Schütteln mit Luft sich bläut. Wenn nun auch dieses Verhalten scheinbar richtig durch Regeneration des Indigblaus unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft erklärt werden kann, so muss andererseits darauf aufmerksam gemacht werden, dass nach den durch neueste Versuche bestätigten Beobachtungen Schönbein's, welcher zuerst auf die eminent bleichenden Wirkungen der durch metallisches Zink oder Eisen oder aber durch galvanische Elektricität veränderten schwefligen Säure, sowie des Wasserstoffpersulphides hinwies, in diesen Fällen nicht die einfache Reduction zu Indigweiss, sondern eine sogen. maskirende Wirkung der besagten Schwefelverbindungen auf die betreffenden Farbstoffe, mit anderen Worten, die Bildung farbloser Molecularverbindungen als weitaus wahrscheinlicher anzunehmen ist. Sonderbarer Weise wird nämlich die durch hydroschweflige Säure entfärbte Indiglösung nicht allein durch atmosphärischen Sauerstoff und durch die ganze Reihe der sogen. Oxydationsmittel wieder gebläut, sondern in gleicher Weise auch durch einige entschiedene Reductionsmittel, so vor Allem durch Schwefelwasserstoff verändert. Andererseits sehen wir die mit Wasserstoffpersulphid gebleichte Indigosolution nicht allein unter dem Einflusse oxydirender Substanzen, sondern auch durch Behandlung mit gasförmiger oder wässeriger schwefliger Säure leicht und rasch wieder blaue Farbe annehmen. Diese auffallende, der gewöhnlichen Deutung des Vorganges widersprechende Erscheinung wird leicht verständlich, wenn wir uns daran erinnern, dass einestheils Schwefelwasserstoff auf hydroschweflige Säure offenbar in gleicher Weise (unter Schwefelabscheidung) zersetzend wirkt, wie auf schweflige Säure, und dass anderentheils das Wasserstoffpersulphid der schwefligen Säure gegenüber sich wohl gleich verhält, wie der Schwefelwasserstoff, der durch diese Säure (sonst ein Reductionsmittel) unter Wasser- und Schwefelabscheidung oxydirt wird. Nach diesen Voraussetzungen würde die durch hydroschweflige Säure, sowie durch Wasserstoffpersulphid entfärbte Indigolösung (oder auch eine Lösung gewisser anderer Pflanzenfarbstoffe) durch alle diejenigen Verbindungen regenerirt werden, welche die beiden genannten Schwefelderivate zu zersetzen und dadurch den durch letztere Substanzen maskirten oder molecular gebundenen Farbstoff in Freiheit zu setzen vermögen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 340.)

R. Schmidt theilt in Bezug auf den obigen Gegenstand brieflich an Schaer mit, dass zwei Verbindungen von Wasserstoffpersulphid mit Strychnin (1. A. W. Hofmann's Verbindung durch Einwirkung von Schwefelammonium; 2. E. Schmidt's Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin 1875. 759) beim Zusammenbringen mit angesäuerter Indiglösung die Entfärbung dieser letzteren gleichfalls in auffallender Weise bewirken. (Ber. Chem. Ges. **9**. 342.)

Weith bemerkt in Bezug auf die beiden vorhergehenden Mittheilungen über die *Entfärbung des Indigos* durch Wasserstoffdisulphid, H_2S_2, dass hierbei ein dem Indigweiss nahe stehendes Derivat sich bilden könnte, d. h. ein Indigweiss, welches an den beiden, beim Indigblau doppelt verbundenen Stickstoffatomen nicht Wasserstoff, sondern den Schwefelwasserstoffrest HS führen würde, welcher bei Einwirkung schwefliger Säure verändert und eliminirt werden müsste. (Ber. Chem. Ges. **9**. 342.)

W. H. Perkin, *Bildung von Anthrapurpurin*. Entgegen der allgemeinen Ansicht, dass in der künstlichen Darstellung von Alizarin dieses aus der Disulphosäure entstände, findet Vf., dass diese Säure Anthrapurpurin liefert, während das Alizarin von der Monosäure herrühre. In Alizarin sind beide Hydroxyle in einer und derselben Benzolgruppe, während, wie es scheint, in der Anthrachinondisulphosäure jede Benzolgruppe ein HSO_3 besitzt, was dann natürlich die Nichtbildung des Alizarins aus dieser Säure erklärte, und auch darauf deutete, dass in Anthrapurpurin die Hydroxyle nicht in einer Benzolgruppe wären. (Chem. N. **33**. 60; Ber. Chem. **9**. 281.)

E. Harnack, Untersuchungen über *Fliegenpilz-Alkaloide*: Muscarin und Amanitin. (Arch. f. exp. Path. **4**. 168; C.-Bl. 1875. 629.)

H. Hager, Ueber *Septicin und verwandte Alkaloïde*. Liebermann (S. 200) hat bei der chemischen Untersuchung eines schon ziemlich in Fäulniss übergegangenen Magens und Mageninhaltes (aus einer Arsenvergiftung) eine nicht flüchtige alkaloïdische Substanz abgeschieden, welche mit dem Septicin, wie dieses zuerst (1865) von Marquardt, dann von Zuelzer u. Sonnenschein (1869), später von Schwanert aufgefunden und untersucht worden ist, nicht volle Aehnlichkeit aufwies. Vf. hat, um mehr Sicherheit über die Natur dieser Substanz zu erlangen, Marquardt um nähere Mittheilungen über die Reactionen des Septi-

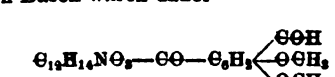
eins ersucht, worauf sich dieser folgendermaassen äussert: „Was die Gewinnung des Septicins betrifft, so darf ich wohl die Beschreibung der Ausführung der verschiedenen Methoden unterlassen, da dieselben die nämlichen sind, wie sie zur Darstellung der Alkaloide allgemein bekannt und gebräuchlich sind. Ich gewann aus den alkalisch gemachten, wie angesäuerten Objecten stets denselben ölig-harzigen Körper von höchst üblem, narkotischem Geruche, bitterem Geschmacke, gelblicher Farbe, stark alkalischer Reaction und sehr leichter Zersetzbarkeit. Auch die Dufios'sche Methode (Destillation mit Magnesia) lieferte denselben Körper. Daraus konnte ich also schliessen, dass der fragliche Körper ein alkaloïdischer, flüchtiger sei. Die alkaloïdische Natur wurde nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure durch das starke Bläuen rothen Lackmuspapiers und die Fähigkeit Salze zu bilden erwiesen. Die Lösung des „Septicins" in verdünnter Schwefelsäure war geruchlos und hatte nach 6 Tagen über Schwefelsäure deutliche, leicht zerfliessliche Krystalle gebildet, welche Aehnlichkeit mit den in Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chemie, Jahrgang I. Seite 397 abgebildeten hatten. Auch die salzsaure Lösung lieferte Krystalle, die aber luftbeständiger und rhomboidal oder in nadelförmigen Büscheln angeschossen waren. Die schwefelsaure wie die salzsaure Verbindung entwickelten beide auf Zusatz von Kali sofort den höchst penetranten, narkotischen Geruch, der nach Zusatz einer Säure wieder verschwand. Die wässerige Lösung des Septicins, welche jedoch stets mit Hinterlassung einer harzartigen Substanz verbunden war, hatte folgende Eigenschaften: Geschmack: bitter; Reaction: alkalisch; Chlorwasser, Gerbsäure u. Kalium-Quecksilberjodid erzeugten weisse, Gold- und Platinchlorid gelbe Niederschläge; Jodjodkalium gab einen massigen braunen Niederschlag. Eiweiss wurde ausgezeichnet coagulirt. Eine Trübung durch Erwärmen der Lösung fand nicht Statt. In das Auge einer Katze gebracht, hatte die Lösung nach 2 Stunden noch keine Veränderung der Pupillen hervorgerufen. Ich muss gestehen, dass ich drei schlaflose Wochen gehabt habe, da ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur nirgends Anhalt und Aufschluss über meinen Findling entdecken konnte. Nur soviel war mir sicher, dass der gefundene Körper ein flüchtiges Alkaloïd sei. Ich konnte mir nicht denken, dass ich etwas Neues vor mir habe und misstraute mir selbst. Aber immer wieder fand ich die Bestätigung meiner Untersuchung, womit ich mir wirklich viele Mühe gegeben habe. Versuche mit dem Safte von Cicuta virosa, Chaerophyllum temulum, Conium maculatum, Aethusa Cynapium, ebenso mit dem getrockneten Kraute dieser Pflanzen, ergaben so gänzlich verschiedene Resultate, dass ich mir nicht weiter zu helfen wusste und schliesslich, unter Einreichung der Präparate und Reste, die Erklärung abgab, dass in den Untersuchungsobjecten ein dem Coniin sehr ähnlicher Körper enthalten sei, der sich aber durch seine Consistenz, den Geruch und namentlich dadurch von dem Coniin unterscheide, dass seine wässerige Lösung beim Erwärmen nicht getrübt werde. Ich stellte deshalb die Feststellung der Individualität einer höheren Instanz anheim, da es mir möglich schien, dass der gefundene Körper durch Fäulniss der thierischen Substanz sich gebildet haben könne."

Stellt man alle diese Befunde zusammen, so lässt die alkaloïdische Substanz als Product der Fäulniss gewisse Verschiedenheiten in physikalischer, chemischer und physiologischer Beziehung erkennen, und es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass das zunächst als Fäulnissproduct auftretende Septicin im Laufe der vorschreitenden Fäulniss gewissen Zersetzungen unterliegt, und dass die Zersetzungsproducte den alkaloïdischen Charakter bewahren. (Pharm. C.-H. 17. 113.)

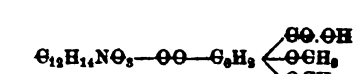
Wright und **Becket**, Untersuchungen über die *Opiumbasen* und deren Abkömmlinge. Beim Umkrystallisiren von Narceïn aus Wasser bleibt eine halbkrystallinische Masse ungelöst zurück; durch Auflösen derselben in Säure, Neutralisiren der letzteren mit der genauen Menge von Natroncarbonat, und Erhitzen mit geringem Zusatz von Wasser erhält man das schon (früher S. 131) erwähnte Oxynarcotin, dessen Analyse die empirische Formel $C_{22}H_{23}NO_8$ ergiebt. Die neue Base ist in Wasser und Alkohol nur wenig löslich, in Benzol, Aether und Chloroform gar nicht löslich. Mit Eisenchlorid gekocht spaltet sie sich in Hemipinsäure und Cotarnin.

$$C_{22}H_{23}NO_8 + H_2O = C_{10}H_{10}O_6 + C_{12}H_{15}NO_3.$$

Dass die Hemipinsäure nicht der Oxydation von etwa früher gebildeter Opiansäure zuzuschreiben ist, ersieht man aus dem Umstande, dass bei ähnlicher Behandlung von Narcotin kaum merkbare Spuren von Hemipinsäure auftreten, wohl aber die nahezu theoretisch mögliche Menge von Opiansäure; hieraus wird nun gefolgert, dass Eisenchlorid die COH-Gruppe in der Opiansäure nicht zu oxydiren vermag, und dass somit diese Gruppe im Narcotin, durch CO.OH im Oxynarcotin repräsentirt wird. Die Structurformeln der zwei letzteren Basen wären daher



Narcotin.



Oxynarcotin.

Wird Narcein mit Eisenchlorid oder mit Kalibichromat u. Schwefelsäure oxydirt, so bildet sich auch Hemipinsäure, was für Narcein die Structurformel

$$C_{13}H_{20}NO_4—OO—C_6H_2(OOH_2)OOOH$$

wahrscheinlich macht, d. h. es unterscheidet sich vom Oxynarcotin blos durch die Natur eines stickstoffhaltigen Radicals. Unter den Oxydationsproducten fanden sich aber keine dem Cotarnin oder Hydrocotarnin analoge Körper. Kocht man Narcein längere Zeit mit verdünnter Aetzkalilauge, so entsteht unter Entweichen von Mono-, Di- u. Trimethylamin, eine geringe Menge einer nach der Formel $C_{20}H_{23}NO_8$ zusammengesetzten Säure. Mit Aetzkali geschmolzen bildet sich Protocatechusäure. Versuche, Oxynarcotin durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° C. zu spalten, ergaben kein zufriedenstellendes Resultat, es entsteht eine braune, theerige Masse, aus der nichts weiter als Spuren von Methylamin zu isoliren waren. —

Ueber die physiologische Wirkung der neuen Base, verglichen mit jener von Narcotin, sind Untersuchungen im Gange. Es scheine, bemerkt H. Wright, dass, wenn zwei Basen blos in der Menge an Wasserstoff differirten, wie etwa Cotarnin und Hydrocotarnin, der an Wasserstoff reichere Körper der energischere wäre. (Chem. N. 33. 39; Ber. Chem. Ges. 9. 279.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Osk. Levesie, Beiträge zur *Chemie des Kaffee.* (Arch. Pharm. [3] 8. 294.)

G. Haberlandt, Untersuchungen über die *Winterfärbung ausdauernder Blätter.* Die Hauptresultate sind folgende: 1. Sämmtliche Verfärbungserscheinungen ausdauernder Blätter beruhen auf drei unter einander ganz verschiedenen physiologischen Vorgängen. — 2. Die Gelbfärbung ist eine Folge der Zerstörung des vorhandenen Chlorophylls bei mangelnder Neubildung desselben. Ursache der Zerstörung ist das Licht. — 3. Die Braunfärbung wird hervorgerufen durch Bildung eines aus dem Chlorophyll hervorgehenden braungelben Farbstoffes. Unmittelbare Ursache der Verfärbung ist die Kälte, während das Licht blos die Vorbedingungen der Bräunung schafft. Dieselben bestehen in dem Auftreten gewisser, das Chlorophyll modificirender Stoffe, die aber erst in Folge des Frostes auf dasselbe einwirken können. Das Wiederergrünen gebräunter Zweige ist durch das blosse Verschwinden des braunen Farbstoffes zu erklären. Denn thatsächlich wird nur ein geringer Theil des vorhandenen Chlorophylls in denselben umgewandelt. — 4. Die Rothfärbung ist auf die Entstehung von Anthokyan zurückzuführen. Dieselbe erfolgt bald abhängig, bald unabhängig vom Lichte und wird im Wesentlichen bedingt durch den Eintritt der Vegetationsruhe. — 5. Scheinbare Uebergänge zwischen diesen drei Verfärbungsweisen, namentlich von der Gelb- zur Braunfärbung, beruhen auf einer Combination derselben. (Wien. Anz. 1876. 72.)

G. C. Wittstein, Einige *praktische Versuche mit der Sonnenblume.* (Arch. Pharm. [3] 8. 289.)

Ars. Rajewsky, Ueber das *Vorkommen von Alkohol im Organismus.* Vf. versuchte den Verbleib eingespritzten Alkohols festzustellen und bediente sich zum Nachweis von Alkohol im Destillate der betreffenden Gewebe der Lieben'schen Jodoformreaction. Es stellte sich bald heraus, dass diese Reaction für den beabsichtigten Zweck nicht brauchbar sei, da die Destillate aller Organe u. Gewebe auch im normalen Zustande Jodoform geben. Das Destillat aus einer grösseren Menge Pferdefleisch, wiederholt rectificirt, bildet an der Luft Aldehyd; es scheint also Alkohol in den Geweben präformirt zu sein oder sich bei der Destillation zu bilden. (Med. C.-Bl. 1876. 159.)

J. Forster, Untersuchungen über den *Zusammenhang der Luft in Boden und Wohnungen.* Vf. fand in einem Wohnhause, dessen Keller mit gährendem Most gefüllt war, in der Zimmerluft sowohl im Erdgeschoss als im ersten Stockwerk 3—5 Mal so grosse Kohlensäuremengen, als der Norm entspricht. Die Kohlensäuremenge stieg noch ein wenig, wenn die Ventilation der Räume durch Heisung befördert wurde. Vf. benutzt seine Analysen zu dem wohl unbestreitbaren Schlusse, dass ein Theil der Bodengase in unsere Wohnräume dringt und erblickt darin eine Stütze der Pettenkofer'schen Infectionshypothese. (Med. 1876. 144.)

Speck, Untersuchungen über *Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung des Menschen.* Vf. theilt eine Reihe von Versuchen mit, die er nach der von ihm im 10. Bande der Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der ges. Naturw. zu Marburg 1871 veröffentlichten Methode angestellt hat. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Wirkung von Fettnahrung, Kaffee, Chinin, Spirtus und Wasser, u. namentlich auf die Veränderungen, welche der Athemprocess durch Einathmen kohlensäurehaltiger, sauerstoffarmer u. sauerstoffreicher Luft erleidet. Er leitet daraus folgende Resultate ab: 1. Mit zunehmendem H-Gehalte der Nahrung nimmt die Menge der ein- u. ausgeathmeten Luft ab; Nahrungsstoffe, welche wie Zucker im Verhältnisse zu ihrem O-Gehalte wenig H enthalten, bedingen eine stärkere Anstrengung der Athemorgane, als solche mit mehr H, wie die Fette.

2. Je mehr der C dem H gegenüber in der Nahrung vorwiegt, um so mehr wird Luft ausgeathmet im Verhältnisse zur eingeathmeten, oder um so mehr nähert sich der Charakter des Athmens dem, den er früher den forcirten genannt hat. Es verhält sich nämlich die einzur ausgeathmeten Luft wie 1000 zu 1000 bei Zucker, zu 993 bei Fleisch, zu 992 bei Fettnahrung. — 3. Je mehr in der Nahrung der C gegenüber dem H vorwiegt, um so mehr wird CO_2 ausgeschieden, und um so mehr wird O aufgenommen, und je reichhaltiger die Nahrung an H ist, um so weniger bedarf der Körper O. — 4. Je reichhaltiger die Nahrung an H ist, um so mehr wird von dem aufgenommenen O zur Oxydation des H verwendet, so dass von 1000 Theilen O, welche der Körper aufnimmt, verwandt werden zur Oxydation des C 973 und des H 27 Thle. bei Zucker, 811 resp. 189 bei Fleisch, 756 resp. 244 bei Fett, ganz entsprechend der chemischen Zusammensetzung dieser Nahrungsmittel.

Die Untersuchungen über Chinin-, Kaffee-, Wasser-, und Spiritusgebrauch ergaben kein klares Resultat. Es sind der Versuche auch zu wenige, u. die für Kaffee und Spiritus auch mit zu geringen Mengen angestellt. Vf. wagt nicht, einen Schluss daraus zu ziehen. Bei dem Chinin steht die Zahl für den zur Oxydation des H übrigbleibenden O ziemlich tief. Bei der erheblichen Wirkung, die das Mittel auf das Gesammtbefinden ausgeübt hatte, erscheint die Wirkung auf den Athemprocess jedenfalls als eine geringfügige. — Bezüglich der Resultate, welche mit kohlensäurehaltiger Luft erhalten wurden, ist auf das Original zu verweisen. (Med. C.-Bl. **14**. 289.)

R. Fleischer, Ueber die *Einwirkung von Salicylsäure auf den Harn und das Vorkommen von Brenzkatechin*. Vf. fand, dass der nach Salicylsäuregebrauch entleerte Harn häufig eine grüne bis braune Färbung zeigt, welche in mehreren Fällen an der Luft noch nachdunkelte. Die Reaction desselben deutete auf Brenzkatechin, doch ist Vf. auf Grund seiner Beobachtungen der Ansicht, dass diese Deutung zweifelhaft ist. (Berl. klin. Wochenschrift; Med. C.-Bl. **14**. 303.)

Ebstein u. J. Müller, Einige Bemerkungen über die Reaction des *Brenzkatechin* mit Bezug auf das Vorkommen desselben *im menschlichen Harne;* mit Bezug auf vorstehende Mittheilung. (Virch. Arch. **65**. 394; Med. C.-Bl. **14**. 303.)

E. Baumann, Ueber das Vorkommen von *Brenzkatechin im Harne*. Vf. hat das Dunkelwerden des Harnes an der Luft ganz regelmässig bei Pferdeharn beobachtet und konnte durch Ausschütteln des frischen mit Essigsäure angesäuerten Harnes mit Aether, Verdunsten des letzteren, Fällung mit essigs. Blei und Zersetzung dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff eine Lösung herstellen, die alle Reactionen des Brenzkatechins zeigte. Auch im menschlichen Harne fand Vf. häufig Brenzkatechin. Hunde lieferten bei Fleischfütterung kein Brenzkatechin. Das Auftreten desselben scheint darnach mit der Pflanzennahrung im Zusammenhange zu stehen. Es wurden daher verschiedene pflanzliche Nahrungsmittel auf Brenzkatechin untersucht, wobei sich zeigte, dass eine Substanz von den Reactionen des Brenzkatechins weit verbreitet ist; doch bleibt es zweifelhaft, ob es sich immer um Brenzkatechin handelt. Aus einem Apfelweine, der die Eisenreaction am deutlichsten gab, konnte Vf. kein Brenzkatechin darstellen, und die erhaltene Lösung, welche Brenzkatechin in concentrirter Form enthalten sollte, zeigte auch abweichende Reactionen. (Pflüger's Arch. **12**. 63; Med. C.-Bl. **14**. 303.)

J. Moleschott, Ueber die *Einwirkung der Galle und ihrer wichtigsten Bestandtheile auf Peptone*. Galle verursacht bekanntlich in Peptonlösungen einen Niederschlag. Derselbe löst sich, wie Vf. gefunden hat, in einem Ueberschusse von Galle wieder auf. Durchschnittlich ist hierzu das 4—5fache Vol. Galle erforderlich. Die Concentration der Peptonlösung ist ohne erheblichen Einfluss dabei. Das Mucin der Galle ist an der Wiederauflösung nicht betheiligt: wenn man es durch Zusatz von Salzsäure ausfällt, dann neutralisirt resp. alkalisch macht, so sind etwa 3,5 Vol. der so behandelten Galle zur Wiederauflösung des Niederschlages aus 1 Vol. Peptonlösung erforderlich, weit mehr jedoch, wenn die saure Reaction nicht abgestumpft wurde. Auch krystallisirte Rindergalle in 8procentiger Lösung bewirkt in Peptonlösung einen Niederschlag und derselbe löst sich gleichfalls im Ueberschusse wieder auf. Das Pepton war aus Hühnereiweiss dargestellt, jedoch gilt von dem aus Fibrin erhaltenen dasselbe. Hundegalle scheint zur Wiederauflösung des erhaltenen Niederschlages weniger wirksam zu sein. (Med. C.-Bl. **14**. 334.)

Feser und Friedberger, Versuche über die *Wirkungen der Salicylsäure*. Feststellung des therapeutischen Werthes der Salicylsäure (insbesondere gegen putride Infection). (N. Rep. Pharm. **25**. 148.)

Schnetzler, Ueber die *antiseptischen Eigenschaften des Borax*. Vf. erwähnt in einem Briefe an Dumas, dass im südlichen Californien grosse Lager von bors. Calcium u. schwefelsaurem Natrium sich finden. Man zieht das Rohmaterial mit Wasser aus, dampft die Lösungen ein und erhält so ein Product, welches fast reiner Borax ist (99,75 p. c.). Hierbei wird der antiseptischen Wirkung des Borax gedacht. Es wird z. B. mitgetheilt, dass der Leichnam eines Pferdes in den Umgebungen eines Sees in der boraxhaltigen Erde liegend ungefähr 4 Monate lang völlig unverändert geblieben war trotz der hohen Temperatur

(45° C.). Das Fleisch war vollkommen frisch, das Auge hatte seinen Glanz bewahrt, das Haar war weich und glatt geblieben. (C. r. 82. 513.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Spiller, Ueber das *Vorkommen von natürlichem Chlorcalcium* bei Guy's Cliffe, Warwickshire. (Journ. Chem. Soc. [2] 14. 154; C.-Bl. 1876. 71.)

Ch. U. Shepard, Ueber *Hermannolit*, ein neues Niobmineral. (Sill. Amer. Journ. [3] 11. 140.)

Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung des Leukophans und des Melinophans*. Verf. berechnet aus seinen und anderen Analysen für den Leukophan die Formel $6\,NaFl + \left\{\begin{matrix}13\,RSiO_3\\ RSiO_4\end{matrix}\right\}$, und für den Melinophan $6\,NaFl + \left\{\begin{matrix}RSiO_3\\ R_2SiO_4\end{matrix}\right\}$. Beide Mineralien sind also, ihrer chemischen Natur nach, zwar ähnlich, doch wesentlich verschieden. In beiden ist $Fl:8O = 3:7$. Verwandelt man in den Formeln das Natrium in sein Aequivalent der zweiwerthigen Metalle und das Fluor in das des zweiwerthigen Sauerstoffes, also $6\,NaFl = 3RO$, so wird

$$\text{Leukophan} = R_9Si_7O_{28} = \left\{\begin{matrix}5\,RSiO_3\\ 2\,R_2SiO_4\end{matrix}\right\} \text{ und Melinophan} = R_{12}Si_5O_{26} = \left\{\begin{matrix}2\,RSiO_3\\ 5\,R_2SiO_4\end{matrix}\right\}$$

worin wohl mehr als ein Zufall liegt. (Berl. Monatsber. 1876. 22.)

E. S. Dana, Ueber die optischen Eigenschaften des *Chondrodits* von Tilly Foster Mine. (Sill. Amer. Journ. [3] 11. 139.)

Mehr, Ueber die *Natur und Entstehungsart der Meteorite*. (Ann. Chem. 179. 257.)

7. Analytische Chemie.

J. Hirschwald, *Gasapparat für quantitative Löthrohr-Proben*. Statt der von Plattner angegebenen Löthrohrlampe zum Erhitzen der Tiegel empfiehlt Vf. eine für Leuchtgas eingerichtete Construction, deren er sich schon seit mehreren Jahren mit Vortheil bedient. Auf dem Fusse eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners wird ein kurzes, senkrecht nach oben gerichtetes Rohr aufgeschraubt, welches oben eine feine Oeffnung hat und zum Einblasen von Luft dient. Darüber sitzt ein Mantel in der Form wie die gewöhnliche Brennerröhre, jedoch mit einer seitlichen Oeffnung zum Einführen des Leuchtgases und am oberen Ende einige Millimeter über der Mündung des Luftrohres stark verjüngt. So vorgerichtet bildet der Apparat ein verticales Löthrohrgebläse. Durch einen Träger, welcher sich auf die äussere Röhre aufschrauben lässt, erhält man ein über der Brenneröffnung anzubringendes Stativ, auf welches sich der bekannte kleine aus Graphit oder Retortenkohle construirte Ofen stellen lässt, in dem die Tiegel zu erhitzen sind. Dieser Ofen ist senkrecht durchbohrt, so dass man den Tiegel von unten erhitzen kann. Der Tiegel hängt in einem Ringe von Platindraht, und der Ofen ist mit einem Deckel verschlossen. Dergleichen Oefchen sind immer aufs Neue wieder zu benutzen. Es erfordert daher die Probe keinerlei besondere Vorbereitung und es lassen sich bei Anwendung eines etwas grösseren Gebläses mehrere solche Apparate zugleich in Thätigkeit setzen und somit eine Anzahl von Proben auf ein Mal ausführen. Die Vortheile dieser Methode bestehen überdies in einem schnelleren und gleichmässigeren Zusammenschmelzen der Beschickung, so dass Bleiniederschlagsproben in 2—3 Minuten ausführbar sind und weit seltener fehlschlagen, als dies bei seitlicher Feuerung der Fall ist. Besonders hervorzuheben ist das fast ausnahmlose u. leichte Gelingen der Reductionsproben in solchen mit Kohle ausgefütterten Tiegeln, bei denen bekanntlich im Plattner'schen Kohlenhalter nur schwierig die erforderliche Temperatur zu erzielen ist. — Weiter beschreibt Vf. ein Stativ zum Halten des Löthrohres, welches sehr stabil ist und leicht die erforderlichen Bewegungen auszuführen gestattet. Bezüglich der Figuren ist auf das Original zu verweisen. Die Firma Schlag und Behrend in Berlin liefert obige Apparate mit completer Ausstattung. (B.- u. Hüttenm. Z. 35. 145.)

J. Williams, *Prüfung von Glycerin*. Die Cyanwasserstoffsäure ist ein äusserst empfindliches Reagens für die Reinheit von Glycerin. Ist das Glycerin vollkommen rein, so bleibt die Mischung Monate lang unverändert, wogegen die Beimengung der geringsten Menge eines fremden Stoffes in kurzer Zeit eine Gelbfärbung verursachte. (Chem. N. 33. 39.)

P. Muir, *Volumetrische Bestimmung von Wismuth*. Das neutrale Nitrat wird durch Kaliumchromat oder -dichromat gefällt, ähnlich wie von Pearson vorgeschlagen, doch wird der kritische Punkt durch zeitweises Prüfen der klaren Lösung mit Silbernitrat ausfindig gemacht. Die Chromsalzlösung wird selbstverständlich vorher mittels einer Wismuthsalzlösung, deren Metallgehalt bekannt ist, titrirt. Chlor, Schwefligsäure, Arsen, Calcium und Kupfer müssen abwesend sein, sollen die analytischen Resultate als richtig angesehen werden. (Chem. N. 33. 39; Ber. Chem. Ges. 9. 280.)

V. Schwarz, Ueber *forensisch chemische Nachweisung von Blut in wässerigen Flüssigkeiten*. Vf. hat die Grenzen für einige Bestimmungen des in Flüssigkeiten vorhandenen Blutes festzustellen gesucht und dieses zwar nur in Bezug auf Bildung der Häminkrystalle, auf die Spectralreaction, auf Hämin resp. auf Hämoglobinspectrum und bei einigen Versuchen die Guajakreaction. Zur Fällung bediente er sich der von Berg, Struwe, Gunnings und Anderen angewandten Mittel, nämlich des Zinkacetats, der Gerbsäure und in einem Versuche der Phosphormolybdänsäure. Endlich wurde auch die Frage erörtert, wie weit in einer wässerigen Flüssigkeit neben Blut vorhandene Substanzen, wie Seife, Kochsalz, Harnbestandtheile etc. den Nachweis des Blutes beeinflussen. Als auf Blut zu untersuchende Flüssigkeiten wählte daher Vf. ausser Brunnenwasser noch Salzwasser, Seifenwasser und Harn. Die Versuche mit Brunnenwasser ergaben, dass das Zinkacetat das beste Mittel ist, das Blut aus solchen Lösungen zu fällen. Es gelang fast immer durch dieses Mittel sowohl die Teichmann'schen Häminkrystalle als auch die Spectralreaction zu erhalten. Weit weniger günstig erwiesen sich die Gerbsäure und die Phosphormolybdänsäure als Fällungsmittel. Aus Seifenwasser konnte man unter Anwendung von Zinkacetat nicht immer Krystalle erhalten. Dagegen schien die Seife bei mässiger Verdünnung der ursprünglichen Lösung der Spectralreaction nicht hinderlich zu sein. Bei einer Verdünnung von 1 : 5000 wurden weder Krystalle noch Spectralreaction erhalten, dagegen gelang beides gut bei einer Verdünnung von 1 : 750. Tanninlösung gab bei Seifenwasser bessere Resultate, denn man erhielt noch bei einer Verdünnung von 1 : 5000 beide Reactionen. Aus Salzwasserlösung konnte keine Spectralreaction erhalten werden. Die Versuche, Blut aus Harn mit Zinkacetat auszufällen, lieferten, was die spectroskopische Untersuchung und die Krystallprobe betrifft, ungünstige Resultate. Drei zeigten das deutliche Spectralbild, 2 Mal gelang es jedoch, nur aus dem Niederschlage Krystalle, selbst nach mehrmaligem Auswaschen desselben, darzustellen. Hier befindet sich Vf. im Gegensatze zu Struwe (1873. 391). Möglich ist, dass Beide bei ungleichen Concentrationen gearbeitet haben. Vf. wollte bei allen seinen Versuchen nur sehr verdünnte Blutgemische berücksichtigen. Bei den Versuchen mit Tanninlösung gelang es auch nur 2 Mal Krystalle darzustellen. Das Misslingen des Blutnachweises kann sich Vf., was diese beiden Reactionen anbetrifft, nur dadurch erklären, dass die ungesunden Harnbestandtheile auf das Hämoglobin zersetzend eingewirkt haben können. — Schliesslich theilt Vf. noch Versuche mit, welche er anstellte, um die Gewissheit zu erlangen, ob in Wasser gelöstes Blut auch noch nach längerem Stehen mit diesem noch nachgewiesen werden könnte. (Arch. Pharm. [3] 8. 302.)

8. Technische Chemie.

H. Hartmann, *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika: Die sogenannten Goldfelder. (B.- u. Hüttenm. Z. 35. 120.)

C. A. Stetefeldt, Ueber den *Stetefeldtofen*. (B.- u. Hüttenm. Z. 35. 141.)

P. Tunner, Der *Retortenofen*, System Price. Eine Beschreibung dieses Ofens nebst Abbildung findet man in Oesterr. Ztschr. f. B.- u. Hüttenw. 1876. 141 Tafel VI. Derselbe ist ein Generatorofen u. soll sich gegenüber dem Siemen'schen Ofen vortheilhaft erweisen, namentlich bei der Verwendung als Puddlingsofen. (Oest. Ztschr. 24. 173.)

F. A. Thum, Bemerkungen über *Zinkindustrie*. (B - u. Hüttenm. Z. 35. 117. 137.)

W. Michaelis, Zur *Wertstellung des Cämentes*. Festigkeitsprobe und daraus berechneter Werth. (D. Bauzeitz. 1876. 140; Ind.-Bl. 13. 131.)

M. Adlung, Der neueste Standpunkt der *Reisstärkefabrication*. (D. Ind.-Z. 1876. 142.)

E. Durrwell, *Verfälschung von Cochenille durch Zinksulphat*. Vf. äscherte eine Probe Cochenille, welche ihm verdächtig erschien, im Platintiegel ein, wobei letztere, schon ehe die organische Substanz ganz zerstört war, durchschmolz. Die Verfälschung scheint in der Weise vorgenommen zu sein, dass man erst die Cochenille mit Zinksulphatlösung getränkt und dann in ein Alkalibad gebracht hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S. 25. 202.)

Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat,

von

Isidor Soyka.

A. Das Verhalten der fällbaren Eiweisskörper Alkali-Phosphaten gegenüber spielt in der Geschichte derselben eine nicht unwesentliche Rolle. So wurde dasselbe durch lange Zeit als ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen Albuminat und Caseïn angeführt und jetzt gilt dasselbe noch immer als der Unterschied, der sich zwischen Albuminat und Acidalbumin ergab, wie dies auch Hoppe-Seyler (Handb. 4. Aufl. 230 und 245) anführt. Nach ihm wird das Acidalbumin aus Lösungen in sehr verdünnten Aetzlaugen und kohlensauren Alkalien auch bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali beim Neutralisiren gefällt, während Albuminat aus alkalischer Lösung bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali nicht fällbar wird durch Neutralisiren der hinreichend verdünnten Lösung (l. c. p. 230). Bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali könne dagegen eine Albuminatlösung angesäuert und dann selbst zum Kochen erhitzt werden, ohne dass Fällung eintrete (l. c. 243). Eichwald (Beiträge zur Chemie der gewebsbildenden Substanzen 1. Heft 76) folgt diesen Angaben im Allgemeinen, während Kühne diesen Punkt nicht berührt.

Die Richtigkeit dieser Angaben muss aber in Zweifel gezogen werden, schon desshalb, weil eine Lösung, die Alkali-Phosphate enthält, niemals neutral reagiren (d. i. nicht reagiren) kann. Die Reaction ist immer entweder sauer oder alkalisch oder amphoter; das Acidalbumin kann also aus seiner alkalischen Lösung bei Anwesenheit von neutralem Alkaliphosphat nicht bei neutraler Reaction gefällt werden. Zudem finden sich in Bezug auf dieses Verhalten andere Angaben vor, die dem oben angeführten sowohl, als auch einander wenigstens scheinbar widersprechen. Hoppe (Handbuch, 4. Aufl. 245) sagt nämlich, Acidalbumin werde aus salzsaurer Lösung durch neutrales Phosphat gefällt, während Eichwald (Beiträge 117) angiebt, Syntonin sei in neutralem Phosphate löslich. Auf Vorschlag von Prof. Huppert habe ich dieses Verhältniss einer neuerlichen Untersuchung unterzogen.

Die Versuche wurden sowohl an Acidalbumin, das aus Eiereiweiss und aus Serumeiweiss gewonnen wurde, als auch an Syntonin angestellt und ergaben bei genauen quantitativen Ermittelungen sämmtlich das übereinstimmende Resultat, dass zur Fällung des Acidalbumins aus alkalischer Lösung bei Anwesenheit von neutralem Alkaliphosphate weit mehr Säurezusatz nöthig ist, als ohne Anwesenheit desselben, dass also die Fällung durch das neutrale Phosphat verzögert wird, und erst bei einem gewissen Säureüberschusse eintritt, demnach erst dann, wenn das neutrale Phosphat — wenigstens zum Theil — in saures überführt ist. Die Flüssigkeit bietet in jenem Momente, wo die Fällung beginnt, bereits eine deutlich saure Reaction dar, daneben aber auch eine schwach alkalische, sie reagirt also amphoter; in jenem Zeitpunkte, wo vollständige Fällung eingetreten war, war die Reaction blos sauer, nur in wenigen Fällen ergab sich daneben noch eine äusserst schwache alkalische Reaction. Die Reaction wurde bei diesen Versuchen stets mit Hülfe der von Liebreich eingeführten, mit Lackmuslösung bestrichenen Gypsplatten geprüft; die zahlreichen detaillirten Versuche, die ich nun in dieser Beziehung angestellt habe, führe ich erst im weiteren Verlaufe dieser Arbeit an und zwar aus folgendem Grunde. Alle meine auf diese Weise gewonnenen Resultate wiesen darauf hin, dass das Verhalten des Acidalbumins dem neutralen Phosphate gegenüber nicht blos in der Weise mit dem des Albuminates (Wien. Akad. Ber. 39. 550; C.-Bl. 1860. 433) identisch war, dass es bei Anwesenheit von neutralem Alkaliphosphate aus seiner alkalischen Lösung nur bei deutlich saurer Reaction gefällt werden konnte, sondern auch darin, dass für dasselbe

eine ähnliche Gesetzmässigkeit in den Mengenverhältnissen des sauren und neutralen Phosphates walte, wie sie SOXHLET (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 6. 9) für das Alkali-Albuminat nachgewiesen zu haben glaubt; für den Fall nämlich, dass in einer mit neutralem Phosphate versetzten alkalischen Acidalbuminlösung noch nach Säurezusatz keine Fällung eintreten sollte, durfte die Menge des sauren Phosphates nicht ein bestimmtes Vielfache des neutralen überschreiten. Bevor ich jedoch diese gewonnenen Zahlen und die sich daran knüpfenden Schlussfolgerungen anführte, schien es mir nothwendig, dieselben Versuche an dem Alkalialbuminate zu wiederholen, da sich zwischen den von mir beim Acidalbumin und zwischen den von SOXHLET beim Alkalialbuminate gefundenen Werthen sehr erhebliche Unterschiede ergaben, von denen erst sicher gestellt werden musste, ob sie nicht zum Theil in der Untersuchungsmethode ihren Grund haben. Dies schien sogar wahrscheinlich, denn wir vermissen bei SOXHLET gerade in jenen Versuchen, die uns über dies Verhältniss Aufschluss geben sollen, die Angabe eines Umstandes, der von wesentlichem Einflusse auf die erhaltenen Zahlen ist; es ist nicht gesagt, ob bei diesen Versuchen das überschüssige Alkali vorher durch Säurezusatz abgestumpft wurde, und es ist sogar anzunehmen, dass dies nicht geschah, da in jenen Fällen, wo es der Fall ist, dieses Umstandes ausdrücklich Erwähnung gethan wird; dass aber die Zahlenwerthe hierdurch wesentlich alterirt werden, ist ersichtlich; zudem überzeugte ich mich ferner, dass die Concentration der Lösungen, wie sie dort angewendet wurden — Viertelnormallösungen — eine für die Entscheidung dieser Frage viel zu grosse ist, da die Abstufungen nicht klein genug ausfallen.

B. Es wurde nun bei diesen neuerlichen Untersuchungen folgendermaassen verfahren. Das Albuminat wurde aus Eiereiweiss nach der Lieberkühn'schen Methode dargestellt, aus der nachherigen Lösung durch Abstumpfen des Alkalis gefällt und so lange ausgewaschen, bis sich im Waschwasser keine, im Albuminate nur noch Spuren von Salzen nachweisen liessen. Es wurde dann durch Digestion im Wasserbade in kohlensaurem Natron von einer solchen Concentration gelöst, dass ein Vol. desselben durch dasselbe Volum Salzsäure von 0,1 p. c. neutralisirt wurde. Die Phosphatlösung, die angewendet wurde, war eine Lösung von neutralem phosphorsauren Natron, gleichfalls äquivalent einer 0,1 p. c. Salzsäure und wurde ihr Titer festgestellt auf Grund der Menge pyrophosphorsauren Natrons, welche aus einer Probe krystallisirten Natriumphosphates durch Glühen erhalten wurde. Vorher war das Natriumphosphat so oft umkrystallisirt worden, bis es chloridfrei war.

Die zur Fällung verwendete Säure war Salzsäure von 0,1 p. c.

Es wurde nun vor Allem festgestellt, wie viel Säure erforderlich war, um in der klaren Albuminatlösung eben eine Trübung hervorzubringen, beziehungsweise, wie viel Säure zugesetzt werden konnte, ohne dass sich dabei die Flüssigkeit trübte. Sodann wurde je um 0,1 C.-C. die Säuremenge gesteigert, bis wieder Lösung eintrat. Die folgende Tabelle zeigt uns die sich hierbei ergebenden Verhältnisse.

Nr.	Albuminat-lösung	Salzsäure		nach dem Kochen
1	5 C.-C.	2,1	klar	klar
2	5	2,2	leichte Trübung	
3	5	2,4	flockige Fällung	
4	5	2,5	sehr schwache Trübung	flockige Fällung
5	5	2,6	klar	klar

Wir werden uns nun bei den folgenden Untersuchungen hauptsächlich an jenes Moment halten müssen, welches hier in der Reihe 1 ausgesprochen ist, wo eben noch Lösung vorhanden ist, und die Frage, die wir hier zur Entscheidung bringen wollen,

lautet, in welchem Verhältnisse müssen die beiderseitigen Mengen des sauren und neutralen Alkaliphosphates zu einander stehen, damit in der alkalischen Albuminatlösung gerade noch Lösung erhalten werde. Zu diesem Zwecke wurden zu denselben Mengen der Albuminatlösung bestimmte Mengen neutralen phosphorsauren Natrons von der oben erwähnten Concentration (äquivalent einer Salzsäure von 0,1 p. c.) hinzugesetzt, und nun Salzsäure von 0, 1 p. c. in der bereits geschilderten Weise hinzugefügt. Bei den nun verbrauchten Mengen von Salzsäure handelt es sich uns nur um den Mehrverbrauch an Salzsäure; nur diese Menge kann hier in Betracht kommen und kann an der Bildung von saurem phosphorsauren Natron ceteris paribus theilnehmen, und wir müssen also für jenes Moment, wo die mit neutralem Phosphate vermischte Albuminatlösung eben noch vollständig klar war, von der verbrauchten Säuremenge 2,1 abziehen; das war die Menge, die laut Nr. 1 obiger Tabelle dasselbe Resultat in der phosphatfreien Lösung erzielte, die also zur Neutralisirung des freien Alkalis dienen musste, der Rest ist der durch das Phosphat bedingte Mehrverbrauch an Säure, eine demselben äquivalente Menge neutralen Phosphates ist in saures übergeführt worden und nur dieser Mehrverbrauch an Säure ist in den folgenden Tabellen verzeichnet. Wir haben nun (die Menge des phosphorsauren Natrons variirend) folgende Zahlenwerthe erhalten:

Nr.	Albuminatlösung	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Nach dem Kochen
1	5 C.-C.	1,0	0,9	klar	
2	5	1,0	1,0	schwache Trübg.	
3	5	1,0	1,2	flockige Fällung	
4	5	1,0	1,3	schwache Trübg.	flockige Fällung
5	5	1,0	1,4	klar	klar

Für jenes Moment nun, das wir hier in Betracht ziehen (wobei gerade noch Lösung bestand) und das in der Reihe Nr. 1 notirt ist, entfallen auf 1 Thl. neutralen phosphorsauren Natrons 0,9 Thle. äquivalenter, mehr verbrauchter Salzsäure; es sind also 0,9 Thle. neutralen Phosphates in saures Phosphat umgewandelt worden und nur 0,1 neutrales Phosphat blieb als solches zurück, das Verhältniss des neutralen phosphorsauren Natrons zum sauren ist also in diesem Falle $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4$ wie 0,1 : 0,9 oder wie 1 zu 9. Bei Zusatz von 2 C.-C. unserer Phosphatlösung ergab sich:

Nr.	Albuminatlösung	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Nach dem Kochen
1	5 C.-C.	2,0	1,8	klar	
2	5	2,0	1,9	schwache Trübg.	
3	5	2,0	2,1	flockige Fällung	
4	5	2,0	2,3	schwache Trübg.	flockige Fällung
5	5	2,0	2,4	klar	klar

Wie aus der Reihe Nr. 1 ersichtlich, ist hier das Verhältniss des neutralen phosphorsauren Natrons zum sauren $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4 = 0{,}2 : 1{,}8$ oder wie 1 : 9.

Bei Zusatz von 5 C.-C. unserer Phosphatlösung erhalten wir folgende Zahlen:

Nr.	Albuminat-lösung	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Nach dem Kochen
1	5 C.-C.	5	4,5	klar	
2	5	5	4,6	schwache Trübg.	
3	5	5	4,8	flockige Fällung	
4	5	5	5,0	„ „	
5	5	5	5,2	sehr schw. Trüb.	bedeutende Trüb.
6	5	5	5,3	klar	klar

Auch hier ist das Verhältniss des neutralen phosphorsauren Natrons zum sauren $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4 = 0{,}5 : 4{,}5$ oder wie 1 zu 9, es ändert sich also nicht, ob auch die Menge des ursprünglich vorhandenen Phosphates eine grössere geworden. Die einzigen Differenzen, die die hier angeführten Beobachtungen ergeben, finden sich nur in den Säuremengen, die bis zur Wiederauflösung zugesetzt werden müssen; sie wachsen mit der Menge des Phosphates.

Es musste nun entschieden werden, ob das gefundene Verhältniss durch grössere Mengen Albuminatlösung eine Aenderung erleide. Zu diesem Behufe wurden die Versuche an einer doppelt so grossen Albuminatmenge wiederholt. Ich will auch hier bei Angabe der Säuremenge nur den durch den Zusatz von Phosphat bedingten Mehrverbrauch berücksichtigen, der sich aus der ganzen Menge nach Abzug von 4,2 C.-C. ergiebt. 4,2 C.-C. unserer Salzsäure müssen nämlich zugesetzt werden, um in 10 C.-C. unserer Albuminatlösung das überschüssige Alkali zu neutralisiren, ohne jedoch schon Fällung hervorzurufen.

Nr.	Albuminat-lösung	Neutrales Phosphat	Salzsäure	
1	10 C.-C.	1 C.-C.	0,9	klar
2	10	1	1,0	schwache Trübg.
3	10	1	1,3	flockige Fällung
4	10	1	1,5	
5	10	1	1,7	schwache Trübg.
6	10	1	1,9	klar

Das Verhältniss des neutralen phosphorsauren Natrons zum sauren ist hier dasselbe wie unter denselben Bedingungen bei 5 C.-C. Albuminatlösung, $Na_2HPO_4 : Na_2H_2PO_4 = 0{,}1$ zu 0,9 oder wie 1 : 9.

Bei grösserer Phosphatmenge fanden wir:

Nr.	Albuminat-lösung	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Nach dem Kochen
1	10 C.-C.	2 C.-C.	1,8	klar	
2	10	2	1,9	schwache Trübung	
3	10	2	2,1	starke Trübung	
4	10	2	2,3	flockige Fällung	
5	10	2	2,5	starke Trübung	
6	10	2	2,7	schwache Trübung	starke Trübung
7	10	2	2,9	klar	
8	10	5	4,5	klar	
9	10	5	4,6	schwache Trübung	
10	10	5	4,8	stärkere Trübung	
11	10	5	5,1	flockige Fällung	
12	10	5	5,4	Trübung	flockige Fällung

Auch in diesen beiden Fällen finden wir dieselben Verhältnisse, unabhängig von der Eiweissmenge; bei Zusatz von 2 C.-C. neutralem Phosphates ist das Verhalten des neutralen zum sauern $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4$ wie 0,2 zu 1,8 oder wie 1 zu 9 bei Zusatz von 5 C.-C. wie 0,5 zu 4,5, also auch wie 1 zu 9.

Zu ganz denselben Resultaten gelangte ich auch, wenn ich mir Mischungen von neutralem Phosphate und Salzsäure bereitete, zu denen ich bestimmte Quantitäten Eiweiss titrirte; auch hier war so lange Lösung vorhanden, so lange das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren nicht unter die hier gefundene Zahl 1 zu 9 sank, war der Bruch kleiner, so trat Fällung ein.

Es fragte sich nun, ob nicht die Concentration der Eiweisslösung auf diese Zahl einen Einfluss übt. Um dies zu eruiren, wurden mit einer weit concentrirteren Albuminatlösung analoge Versuche angestellt. Zuerst wurde wieder die Salzsäuremenge festgestellt, die nöthig war, um das überschüssige Alkali abzustumpfen.

Nr.	Albuminatlösung	Salzsäure	
1	5 C.-C.	1,5	klar
2	5	1,6	schwache Tr.
3	5	1,8	flockige Fäll.
4	5	2,3	deutl. Trübg.
5	5	2,4	klar
6	5	2,5	„

Nun wurden wieder gleiche Quantitäten Albuminatlösung mit neutralem phosphorsauren Natron versetzt und der Mehrverbrauch an Salzsäure bestimmt, der in jenem Momente nothwendig war, welches hier der Reihe Nr. 1 entspricht, wo das Albuminat eben noch gelöst ist. Es wurden also von der Gesammtmenge der verbrauchten Säure 1,5 C.-C. abgezogen.

Nr.	Albuminatlösung	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Verhältniss des neutralen phosphors. Natrons zum sauren
1	5 C.-C.	1 C.-C.	0,9	klar	0,1 : 0,9 = 1 : 9
2	5	1	1,0	schwache Trübung	
3	5	2	1,8	klar	0,2 : 1,8 = 1 : 9
4	5	2	1,9	schwache Trübung	
5	5	5	4,4	klar	
6	5	5	4,5	klar	0,5 : 4,5 = 1 : 9
7	5	5	4,6	schwache Trübung	

Es ist aus dieser Reihe ersichtlich, dass auch die Concentration der Albuminatlösung auf dieses Verhältniss keinen Einfluss hat; für ein nach der angeführten Methode dargestelltes salzfreies Alkalialbuminat können wir demnach als Gesetz aufstellen, dass die alkalische Lösung desselben bei Anwesenheit von Phosphaten so lange nicht gefällt werde bei Zusatz einer Säure, so lange auf 1 Mol. neutrales Phosphat nicht mehr als 9 Mol. saures Phosphat vorhanden sind. In dem Momente, wo sich dieses Verhältniss zu Ungunsten des neutralen Phosphates ändert und die Menge desselben kleiner wird als ein Neuntel des anwesenden sauren Phosphates, beginnt die Fällung. (Forts. folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Härten des Stahles, von Ant. Jarolimek. (Schluss aus vor. Nummer.)

Glashärte wird nun wohl in der Praxis selten beabsichtigt; vielmehr hat man gewöhnlich einen bestimmten Härtegrad im Auge, der bisher in der Regel erst durch das dem Härten nachfolgende Anlassen erzielt wird. Und da ein Verfahren, mittels welchem unmittelbar eine bestimmte ermässigte Härte — ohne späteres Anlassen — erzielt werden kann, in der That, und nicht nur zur Vermeidung der Härterisse, sondern auch deshalb von Wichtigkeit ist, weil der von aussen nach innen gehärtete Stahl stets äusserlich die grösste Härte besitzt, wogegen bei dem angelassenen Stahle das umgekehrte Verhältniss statthat, so unterzieht Vf. die zur unmittelbaren Erzielung einer gedämpften Härte geeigneten Mittel nunmehr einer besonderen Besprechung.

Caron hat zwar eben zu dem Zwecke, um das Anlassen zu umgehen, das Eintauchen des Stahles in warmes Wasser empfohlen. Da die Härte hierbei jedoch, wie schon nachgewiesen, keineswegs von der Temperatur des Wassers allein, sondern zugleich von der Form und Masse des Stahles, sowie von der Geschwindigkeit, mit der dieser unter dem Wasser bewegt wird, u. m. a. abhängt, so kann diese Methode durchaus nicht als zuverlässig bezeichnet werden.

Die Schwierigkeit, auf diesem Wege das Anlassen mit dem Härten zu verbinden, leuchtet noch viel mehr ein, wenn erwogen wird, dass, wie schon Eingangs dieses Aufsatzes gesagt wurde, die eigentliche Härtung des Stahles bereits bei einer kaum unter 500° liegenden Temperatur vor sich geht. Denn hiernach müssen zwei Phasen des Processes wohl unterschieden werden: die Abkühlung bis auf circa 400°, und jene von da bis zu etwa 200°; und da die eigentliche Härtung schon während der ersteren Periode eintritt, so hat in der letzteren mehr oder weniger eben nur ein Anlassen des Stahles statt, so dass sich bei jedem regelmässigen Härteprocess Härten und Anlassen von selbst aneinander reiht.

Selbstverständlich bleibt bei sehr raschem Verlauf des ganzen Processes die Wirkung dieses Anlasses eine sehr geringe. Eine ermässigte Härte kann aber auf zweierlei Art erzielt werden. Nämlich erstens, indem der Stahl überhaupt verhältnissmässig langsam gekühlt wird, in welchem Falle er also schon im ersten Stadium des Processes, nämlich beim Sinken seiner Temperatur auf 400° eine abgeschwächte Härte annimmt, oder zweitens, indem man denselben anfangs (bis auf 400°) rasch, von da ab aber langsam abkühlt. Nur diese „gebrochene Härtung kann thatsächlich als ein mit dem Härten direct verbundenes Anlassen betrachtet werden, wogegen das erstere Verfahren von Haus aus eine „geschwächte" Härte erzeugt, die allerdings keines weiteren Anlassens bedarf, und in dieser Hinsicht der erwähnten gebrochenen Härtung gegenüber, welche eigentlich zwei, wenn auch einander unmittelbar folgende Operationen verlangt, den Vortheil grösserer Einfachheit voraus zu haben scheint. Allein dieser Vortheil der „schwachen" Härtung (und nur eine solche kann nach dem Verfahren von Caron und ähnlichen, eine gedämpfte Härte bezweckenden Methoden erzielt werden), schwindet vollständig vor der grossen Schwierigkeit, die erste Phase der Härtung, nämlich die Abkühlung des Stahles auf 400°, welche, wenn überhaupt Härte eintreten soll, stets sehr rasch verlaufen muss, in Beziehung auf die Geschwindigkeit ihres Verlaufes entsprechend zu reguliren. Angestellte Versuche zeigen auch, dass bei diesem Verfahren meistens entweder ganz harter oder völlig weicher Stahl resultirt, daher zur directen Erzielung einer ermässigten Härte mit Sicherheit nur das angegebene Verfahren der gebrochenen Härtung führen kann, indem sich sowohl der richtige Zeitpunkt zum Abschluss der raschen Abkühlung des Stahles auf circa 400°, als wie die entsprechende Geschwindigkeit oder Dauer der Abkühlung desselben bis auf circa 200° unschwer beurtheilen lässt, da bei der ersten Phase schon das Erlöschen der Gluth an sich einen sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der nöthigen Dauer derselben an die Hand giebt, und die zweite Phase, bei der meistens schon die Luftkühlung anwendbar ist, genügend langsam verläuft, um die Zeit derselben genau bemessen und deren Verlauf überhaupt controliren zu können.

Die Durchführung der gebrochenen Härte gestattet nun mehrfache Modificationen, und hat Vf. in dieser Beziehung ebensowohl mit Zerstäubern, als wie mit Eintauchen in Wasser Versuche vorgenommen. Das Zerstäubungsgebläse hat jedenfalls den Vortheil, dass mit Hülfe desselben die Geschwindigkeit der Abkühlung des Stahles sehr genau geregelt werden kann, u. z. nicht allein durch Modification des Verhältnisses in der Zufuhr an Luft und Wasser, sondern auch durch das Maass der Entfernung vom Blasrohre, in welcher das glühende Stahlstück in den ausströmenden Wasserstaub eingeführt wird.

In ersterer Hinsicht ist zu bemerken, dass ein Minus der Zufuhr an Wasser erst dann abschwächend auf die Härte des Stahles einwirken kann, wenn das zuströmende Wasserquantum schon unter jenes Maass herabsinkt, das eben die grösste Härtung bewirkt und identisch ist mit dem Maximalwasserquantum, das der heisse Stahl ohne Rücklass von flüssigem Wasser noch in Dampf zu verwandeln vermag, denn von diesem Punkte an schwächt nicht nur ein Minus, sondern auch ein Plus an Wasser die Härte ab, letzteres aber keineswegs mit der gewünschten Regelmässigkeit, indem es analog wie bei der Härtung unter Wasser störende Wirkungen durch Zurückstossung des Wassers hervorruft. Streng genommen verlangt dieses Verfahren auch zur Erzielung des höchsten Härte-Effectes nicht einen gleichbleibenden, sondern einen während des Härtens an Stärke ab-

nehmenden Wasserzufluss, da der Stahl Anfangs, wenn dessen Oberfläche noch den höchsten Hitzegrad besitzt, mehr Wasser verdampfen kann, als im späteren Verlaufe des Processes. Diese Correctur ist, wenn gerade erwünscht, mit dem Zerstäubungsapparate leicht zu bewirken. Wenn Vf. zwar in dieser Richtung bisher nur Versuche im Kleinen vornahm, so erfüllten diese doch insoferne ihren Zweck, als sie die principielle Richtigkeit seiner Ausführungen im Wesentlichen bestätigen. Er benutzte mit Dampf arbeitende Zerstäuber (wie die von SIEGLE), so wie solche mit Gebläse (nach SCHRÖTTER), wobei es sich gezeigt hat, dass selbst mit ganz schwachem Drucke arbeitende Apparate, die nicht mehr als circa 0,15 Grm. Wasser per Secunde liefern, in der Nähe der Ausflussmündung noch Stahlkörper von etwa 0,5 Grm. noch ganz gut härten, was mit Rücksicht auf die überaus kurze Zeit, welche die Härtung so kleiner Massen beansprucht, genügend beweist, dass in der That das vorausgesetzte Minimum von Wasser die Härte bewirken kann.

Um practische Verwendung zu finden, müssten allerdings Zerstäuber von grösseren Dimensionen, und am besten solche mit vielen combinirten, nach Art einer Brause sphärisch begrenzten oder sonst passend angeordneten Ausflussmündungen hergestellt und eine angemessen starke Windpressung angewendet werden. Der hierdurch erzeugte energische und nach und nach sich ausbreitende Strahl von Wasserstaub gäbe sicherlich ein eben so bequemes als vorzügliches Mittel, wenn es sich um eine möglichst starke oder auch um eine Härte von jedem beliebigen Grade handelt. Nicht nur gestattet dieses Verfahren, den Stahl schon während der Vorhärte, resp. dem Löschen seiner Gluth mitten in dem Wasserstaub zu beobachten (wobei dem Stahl natürlich nach Umständen eine rasche Drehung gegeben werden müsste, um alle Flächen desselben gleichmässig zu kühlen), sondern es ermöglicht auch dadurch, dass man den Stahl nach geschehener Vorhärtung in den mehr ausgebreiteten Theil der ausströmenden feuchten Wolke zurücksieht, eine sehr sichere Regulirung der gebrochenen Härte auch bei Stahlstücken, die ihrer Grösse wegen bei der blossen Luftkühlung schon zu weich werden sollten. Letzteres mag indessen, wenn der Stahl bei der Vorhärte richtig gekühlt wurde, nur selten eintreten. Uebrigens steht zu erwarten, dass hierauf, sowie auf andere noch fragliche Punkte bald von Anderen Antwort gegeben wird, die zu Versuchen in grösserem Maassstabe bessere Gelegenheit und auch näheren Anlass haben. Anderenfalls wird Vf. die Sache selbst so viel als möglich im Auge behalten und bemerkt er in Bezug auf die gebrochene Härtung nur noch, dass dieselbe auch mit der Stahlhärtung zu verbinden und bei kleineren Gegenständen schon dadurch zu bewirken ist, dass man die Stahlstücke, wenn angemessen erhitzt, nur für einen Moment (bis die Gluth erlischt) in Wasser taucht und sodann an der Luft langsam abkühlen lässt. Die Versuche, die Vf. auf diese Weise mit Matrizen, Bohrern etc. anstellte, zeigten, dass die Dauer des Eintauchens behufs Erzielung der richtigen gebrochenen Härte mit Rücksicht auf die Masse des zu härtenden Objectes unschwer zu beurtheilen ist, und dass dieses Verfahren bei einiger Aufmerksamkeit und von geschickten Händen mit genügender Sicherheit angewendet werden kann. Der so behandelte Stahl zeigt eine bedeutende Zähigkeit, so dass man eine gut gehärtete Matrize, die der Feile widerstand, mit einem schweren Hammer weder merklich stauchen noch in Stücke schlagen konnte. Am Bruche zeigen derlei Stahlstücke natürlich im Innern eine geringere Härte als nach Aussen hin, welche Differenz sich übrigens auch noch dadurch reguliren lässt, dass man den Stahl nach dem ersten Abschrecken nur eine gewisse Zeit an der Luft lässt u. dann nochmals im Wasser abkühlt. Es wäre interessant, Versuche mit Härten von Stahldraht in langen Adern auf diesem Wege vorzunehmen, wobei der Draht blos mit bestimmter Geschwindigkeit durch eine Flamme und unmittelbar darauf durch Wasser oder ein Metallbad zu ziehen wäre, um die Festigkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften des so gehärteten Drahtes zu erheben. Ebenso scheint es Vf. angezeigt, Versuche nach einem ähnlichen Verfahren auf das Härten von Glas auszudehnen. Denn wenn das Hartglas wirklich, wie OTTO SCHOTT ausführt, nicht als eine in Oel gekühlte Glasthräne ist, so wirft sich wohl die Frage auf, ob die momentane und streng geregelte Abkühlung des Glases durch eine feinstvertheilte Dunstwolke u. darauf folgende langsamere Kühlung im Kühlofen nicht besseres Hartglas liefern würde als die Kühlung in Fettbädern, die nach einem Auszug aus DE LA BASTIE'S Patent unter hermetischem Verschlusse (vermuthlich der entstehenden Gase wegen) gehalten werden müssen. Vf. fügt noch hinzu, dass sich zum Härten kleiner Gegenstände geschmolzene Metalle, namentlich Zinn, vorzüglich eignen, wovon er sich durch vielfache Versuche überzeugte. Thatsache ist, dass 3 Mmtr. starker Stahldraht noch in einem Zinnbade von 400° C. sehr gut gehärtet werden konnte, worauf derselbe Draht durch längeres Verweilen in einem Bade von 350° C. wieder nahe weich wurde. Allerdings müssen, um 1 Gewichtsthl. Stahl von 1000° auf 300° abzukühlen, mit Rücksicht auf die geringere Capacität des Zinns von letzterem circa 45 Gewichtsthle. genommen werden, wenn dessen Temperatur vor der Verwendung 250° beträgt und es sich bei Einführung des Stahles nicht über 300° erhitzen soll. Da hier im Wesentlichen immer nur die Temperatur des Bades den Grad der Härte bedingt, so erzielt man damit jedenfalls sicherere Resultate, als beim Härten mit Kohlenlösche, Seifenwasser, Colophonium, Leinöl, Siegellack und dergleichen, abgesehen indessen von der kohlenden oder vor Oxydation schützenden Wirkung ähnlicher Substanzen, von der Vf. in diesen Ausführungen ganz abgesehen hat, wie er sich denn auch betreffs des Hitzens des Stahles vor dem Härten eine andere Mittheilung vorbehält. (Oesterr. Ztschr. **24**. 84.)

Technische Notizen.

Ein neues Verfahren zum Färben mit künstlichem Alizarin, von R. Forster. Von dem Krappextracte unterscheidet sich das künstliche Alizarin in seinen Eigenschaften nur wenig, so dass es ohne viele Umstände und Aenderungen in den Recepten statt des ersteren für Dampfdruckfarben angewendet werden konnte. Anders gestaltete sich das Verhältniss, als man anfing, das künstliche Alizarin auch in der Färberei zu verwenden, wo dasselbe von ihm wesentlich verschiedene Farbmaterialien zu ersetzen hatte, und wo deshalb die einzelnen Operationen erst dem neuen Farbstoff angepasst werden mussten. Zuerst erhielt man mit demselben Färberesultate, welche, was Lebhaftigkeit und Echtheit anbelangt, sehr wenig befriedigten, gleichviel ob mit oder ohne die verschiedenen versuchsweise angewendeten Zusätze gefärbt wurde. Wirklich gute Farben erhielt man erst durch Anwendung des Verfahrens von Mercer, welcher die gefärbte Baumwolle mit Seifelösung imprägnirt, trocknet, dämpft und erst dann der gewöhnlichen Behandlung zum Schönen unterwirft. Da dieses Verfahren aber etwas umständlich ist und bei nicht sehr sorgfältiger Handhabung leicht ein schlechtes Weiss giebt, suchte Vf. dasselbe durch ein einfacheres zu ersetzen, und schon der erste hierauf abzielende Versuch (7. Juni 1873) war vom besten Erfolg begleitet.

Ein Roth, welches dem so schönen und echten Türkischroth gleichkommen soll, muss offenbar neben Thonerde und Farbstoff auch noch Fettsäure enthalten. Beim Türkischroth wird dies erreicht, indem zuerst Oel, dann Thonerde und zuletzt der Farbstoff auf der Baumwolle fixirt wird, während nach dem Mercer'schen Verfahren für Druckkattune, wo wegen der weissen Partien ein Oelen vor dem Bedrucken nicht wohl zulässig ist, zuerst Thonerde, dann Farbstoff und zuletzt Fettsäure befestigt wird.

War es nun nicht möglich, zwei dieser Stoffe in einer Operation zu befestigen? Die mit den alten Farbmaterialien gemachten Erfahrungen sprachen für eine solche Möglichkeit. Thonerde und Farbstoff werden in den Dampfartikeln gleichzeitig auf dem Gewebe fixirt. Da diese Combination in der Färberei selbstverständlich ausgeschlossen ist, die andere Combination aber, das Fett und die Thonerde zusammen zu nehmen, grosse Schwierigkeiten bietet, so versuchte Vf. es mit der dritten, indem er, möglichst wenig von dem Bestehenden abweichend, den aufgedruckten Thonerdemordant mit einer Mischung von Alizarin und Fett ausfärbte, und zwar in folgender Weise. Um eine möglichst feine Vertheilung des Farbstoffes sowohl als der Fettsäure im Farbbade zu erzielen, eine unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Färbung, wird die nöthige Menge Alizarin mit Hülfe von etwas Seife in dem zum Färben bestimmten Wasser gelöst und hernach mit Schwefelsäure neutralisirt. Die in äusserst feinen Flocken abgeschiedene Mischung von Alizarin und Fettsäure färbt sich sehr leicht an und liefert sehr lebhafte und echte Farben, und zwar nicht blos ein schönes Roth und Rosa, sondern auch ein gutes Violet. Die richtige Neutralisation ist ohne Messapparate sehr leicht zu finden, da die Farbe und die Grösse der Flocken im Bade hierfür genügende Anhaltspunkte bieten, wie überhaupt das ganze Verfahren den Vortheil grosser Einfachheit u. leichter Ausführbarkeit für sich hat.

Eine theoretische Erklärung der bei diesem Verfahren Statt findenden chemischen Vorgänge behält sich Vf. für eine spätere Mittheilung vor. (Pol. J. 219. 539.)

Jährliche Metallproduction Europa's. Nach Mittheilungen des österr. Statistikers Brachelli (in dessen Werke: „Die Staaten Europa's") werden in Europa jährlich producirt:

Platin	1025	Kgrm.
Gold	6900	„
Silber	300000	„
Roheisen	240000000	Ctr.
Rohkupfer	600000	„
Blei	5300000	„
Zink	3000000	„
Zinn	205000	„
Mineralkohlen	4376,000000	„
Salz	100,000000	„
Manganerze	1616000	„
Antimonerze	5700	„

(B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 179.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 24. **Chemisches** 14. Juni 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat, von Isidor Soyka. (Forts.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ch. Montigny, Neue Untersuchungen über die Häufigkeit des Funkelns der Sterne in Bezug auf die Beschaffenheit ihres Lichtes nach der Spectralanalyse. (Poggend. Ann. Suppl. **7**. 605.)

L. Boltzmann, Zur Theorie der *elastischen Nachwirkung*. (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 624.)

H. Wild, Neues *Heber-Barometer*. (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 655.)

L. Boltzmann, Bemerkungen über die *Wärmeleitung der Gase*. (Pogg. Ann. **157**. 457.)

G. Bethke und **F. Lürmann**, Das Welter'sche Gesetz und die *latente Vergasungswärme des Kohlenstoffes*. Das Welter'sche Gesetz: „Gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff entwickeln bei ihrer Verbrennung mit jedem Körper gleiche Wärmemengen" war begründet auf die Versuche von Despretz, sowie von Lavoisier und Clement, welche als Verbrennungswärme des Wasserstoffes zu Wasser 24000° und als Verbrennungswärme des Kohlenstoffes zu Kohlensäure 8000° gefunden hatten. Da 1 Gewthl. Kohlenstoff bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure $2^2/_3$ Gewthl. Sauerstoff gebraucht, so entwickelt umgekehrt 1 Gewthl. Sauerstoff bei der Verbrennung mit Kohlenstoff $8000 : 2^2/_3 = 3000°$, und da ferner 1 Gewthl. Wasserstoff bei der Verbrennung zu Wasser 8 Gwthle. Sauerstoff gebraucht, so entwickelt in diesem Falle der Sauerstoff $24000 : 8 = 3000°$ pro Gewichtseinheit, also genau ebenso viel wie bei der Verbrennung mit Kohlenstoff. Hieraus folgerte Welter sein Gesetz, welches offenbar eine grosse innere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Allein die späteren Versuche von Dulong, Favre und Silbermann, sowie von Grassi ergaben übereinstimmend, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffes nicht 24000, sondern annähernd 34000° beträgt, dass also bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser 1 Gwthl. Sauerstoff nicht 3000, sondern $34000 : 8 = 4250°$ entwickelt. Das Welter'sche Gesetz erwies sich also nach den genaueren Versuchen der genannten Forscher nicht mehr als stichhaltig.

Die nachfolgenden Untersuchungen, welche Vff. bereits Ende 1870 anzustellen Veranlassung hatten, werden indessen ergeben, dass die genaueren Bestimmungen der Verbrennungswärme des Wasserstoffes das Welter'sche Gesetz nicht zu Falle bringen, sondern erst recht bestätigen.

Der leichteren Uebersichtlichkeit wegen legen Vff. ihren Entwickelungen die nachstehenden abgerundeten, von den wirklich gefundenen nur sehr wenig abweichenden Werthe der jetzt geltenden Verbrennungswärmen zu Grunde. Es entwickelt

1 Gewthl.	H	zu	HO	verbrannt	33600°
1 „	CO	„	CO_2	„	2400
1 „	C	„	CO	„	2400
1 „	C	„	CO_2	„	8000

Da 1 Gewthl. Wasserstoff sich mit 8 Gewchthln. Sauerstoff verbindet, um Wasser zu bilden, so entwickelt in diesem Falle 1 Gewthl. Sauerstoff $33680 : 8 = 4200°$. Da ferner 1 Gewthl. Kohlenoxyd sich mit $^4/_7$ Gewthl. Sauerstoff verbindet, um Kohlensäure zu bilden,

so entwickelt in diesem Falle 1 Gewthl. Sauerstoff $2400 : {}^4/_7 = 4200^c$, also genau dieselbe Wärmemenge. Dagegen findet sich auf gleiche Weise, dass 1 Gewthl. Sauerstoff bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd $2400 : {}^4/_8 = 1800^c$ und bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure $8000 : {}^8/_3 = 3000^c$ entwickelt.

Diese letzteren Zahlen sind nun zwar an sich durchaus richtig, da die zu Grunde gelegten Werthe für die Verbrennungswärmen durch wiederholte Versuche genau bestimmt sind; allein man hat bisher nicht in Betracht gezogen, dass bei der Verbrennung des festen Kohlenstoffes zu den gasförmigen Verbindungen, Kohlenoxyd und Kohlensäure, eine gewisse Wärmemenge latent werden muss, welche bei den Verbrennungsversuchen nicht hervortritt und deren wirklicher Werth bisher nicht ermittelt scheint. Diese latente Vergasungswärme des Kohlenstoffes lässt sich aber, wie folgt, durch Rechnung finden.

Betrachten wir noch einmal den Verbrennungsprocess des Kohlenoxydes. Dasselbe ist ein gasförmiger Körper; der in demselben enthaltene Kohlenstoff befindet sich also ebenfalls in gasförmigem Zustande. Das Kohlenoxydgas besteht aus ${}^3/_7$ Gewthln. Kohlenstoff u. ${}^4/_7$ Gewthln. Sauerstoff, enthält also bereits Sauerstoff, welcher offenbar bei Zutritt von neuem Sauerstoffe zur Erzeugung der Verbrennungswärme nichts beitragen kann; letztere wird vielmehr lediglich dadurch erzeugt, dass der neu hinzutretende Sauerstoff, ebenfalls ${}^4/_7$ Gewthle. des Kohlenoxydes, an den im Kohlenoxyde enthaltenen Kohlenstoff tritt. Man kann also schliessen: Bei der Verbrennung des Kohlenoxydes zu Kohlensäure verbinden sich ${}^4/_7$ Gewthle. Sauerstoff mit ${}^3/_7$ Gewthln. gasförmigem Kohlenstoffe und erzeugen dabei eine Wärmemenge von 2400^c. Dies macht für einen Gewichtstheil gasförmigen Kohlenstoff $2400 : {}^3/_7 = 5600^c$. Da nun die directen Verbrennungsversuche ergeben haben, dass 1 Gewthl. fester Kohlenstoff bei der Verbrennung mit einem gleichen Gewichtstheile Sauerstoff zu Kohlenoxydgas 2400^c entwickelt, so stellt die Differenz $5600 - 2400 = 3200^c$ die Wärmemenge dar, welche bei dem Uebergange des Kohlenstoffes aus dem festen in den gasförmigen Zustand gebunden wird. Diese hat man bei der Berechnung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes in Betracht zu ziehen und daher zu schliessen, 1 Gewthl. fester Kohlenstoff entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlenoxydgas 5600^c, von denen 3200 latent und 2400 fühlbar werden, ferner 1 Gewthl. fester Kohlenstoff entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlensäure 11200^c, von denen 3200 latent und 8000 fühlbar werden.

In beiden Fällen zeigt sich nun, dass der Sauerstoff bei der Verbrennung wieder 4200^c wie bei denen der gasförmigen Körper Wasserstoff und Kohlenoxyd erzeugt, nämlich bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd $5600 : {}^4/_3 = 4200^c$ u. bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure $11200 : {}^8/_3 = 4200^c$. Das Welter'sche Gesetz erweist sich daher für den gasförmigen Zustand der verbrennenden Körper als durchaus richtig. Bei der Verbrennung von festen Körpern zu gasförmigen Producten muss man dagegen die latente Vergasungswärme der ersteren in Rechnung ziehen. Man kann dem Welter'schen Gesetze auch folgende Form geben, welche eine einfache Berechnung der Verbrennungswärme der verschiedenen Körper gestattet: „Bei der Verbrennung mit Sauerstoff entwickelt jeder einfache oder zusammengesetzte Körper eine Wärmemenge von 33600^c (der Verbrennungswärme des Wasserstoffes zu Wasser), dividirt durch das Atomgewicht des Körpers und multiplicirt mit der Anzahl Atome Sauerstoff, welche die Verbrennung erzeugen."

Es geben also:

$$H + O = \frac{33600}{1} = 36000^c; \qquad C + O = \frac{33600}{6} = 5600^c;$$

$$C + 2O = \frac{33600}{6} . 2 = 11200^c; \qquad CO + O = \frac{33600}{14} = 2400^c.$$

(Ztschr. d. Ver. d. Ing. 1875. 645; Pol. Journ. **220.** 182.)

Just. Wunder, Ueber die *Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 295.)

R. Hoffmann, Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung. (Ber. Chem. Ges. **9.** 494.)

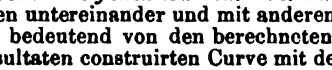
J. Soret und **E. Sarasin,** Ueber die *Polarisationsdrehung des Quarzes.* (Pogg. Ann. **157.** 447.)

4. Organische Chemie.

E. Erlenmeyer, O. Sigel und **L. Belli,** Ueber die Oxydation kohlenstoffhaltiger Verbindungen. (Ann. Chem. **180.** 207; C.-Bl. 1874. 391.)

M. Mazurowska, Ueber *Schwefelsäureäther:* Schwefelsäure-Aethyläther, -Methyläther, -Propyläther, -Amyläther, -Phenoläther, -Nitrophenoläther, -Thymoläther. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13.** 158.)

Paterno und **Spica,** Ueber die Einwirkung von *Allyljodür auf Oxaläther.* Im Anschlusse an frühere Arbeiten von Frankland und Duppa haben die Vff. ein Gemisch von

1 Mol. Oxaläther und 4 Mol. Allyljodür mit granulirtem Zink erwärmt. Die alsbald eintretende heftige Reaction muss durch Abkühlung gedämpft werden. Wird das Product der Einwirkung nach Zusatz von Wasser destillirt, so geht mit den Dämpfen, neben Allyljodür, eine ölige, bei 207—209° kochende Flüssigkeit über, deren Analyse sehr nahe der Zusammensetzung eines Diallyloxaläthers,  , entspricht. Die Einwirkung von Phosphortrichlorür auf diesen Aether führte zu einer klebrigen, zwischen 220 und 360° kochenden Flüssigkeit, aus welcher nichts bestimmt Charakterisirtes abgeschieden werden konnte. (Gazz. chim. **6**. 38; Ber. Chem. Ges. **9**. 344.)

W. H. Hatcher, Ueber die *fetten Säuren*. Vf. hat die Schmelzpunkte verschiedener Mischungen fetter Säuren untereinander und mit anderen fetten Körpern bestimmt und gefunden, dass dieselben bedeutend von den berechneten abweichen. Durch Vergleichung der aus den Versuchsresultaten construirten Curve mit der berechneten ergab sich, dass bei einigen Gemischen jene durchweg höher, bei anderen durchweg niedriger und endlich bei noch anderen theilweise höher, theilweise niedriger war als diese. Für Mischungen von Palmitin- und Stearinsäure z. B. liegt die gefundene Erstarrungscurve auffallend tief. Bei Mischungen von Palmitinsäure u. Oleïnsäure dagegen ausserordentlich hoch. In ähnlicher Weise geben die Mischungen fetter Säuren mit hartem Paraffin höhere, die mit weichem niedrigere Erstarrungspunkte als die Rechnung verlangt. Vf. hat 100 Gussstücke von Palmitin- und Stearinsäuremischungen hergestellt, die in ihrer quantitativen Mischung von einander um 1 p. c. abwichen. Dieselben zeigten, dass drei Gruppen von deutlich krystallinischer Zusammensetzung vorhanden waren, welche durch zwei feinkörnige Gruppen getrennt sind. (Chem. N. **33**. 126.)

A. Ladenburg, Erwiderung gegen Hübner über die *Benzolformel*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 368.)

P. Miquel, *Einwirkung zusammengesetzter Ammoniake auf die Sulphocyanüre der Säureradicale*. (Forts. von S. 181.) Das Anilin vereinigt sich mit dem Acetylsulphocyanür unter grosser Wärmeentwickelung. Um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen, muss man die Mischung mit ihrem 2—3fachen Gewichte wasserfreiem Aether mischen. Die erhaltene Masse, ausgepresst und in schwach siedendem Alkohole gelöst, scheidet beim Erkalten schöne Krystalle von Phenylacetylsulphoharnstoff $CS\begin{cases}NH.C_2H_3\\NH.C_6H_5O\end{cases}$ ab. Dieser Körper ist geschmacklos, schmilzt bei 168—169°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt er sich unter Entwickelung stark reizender Dämpfe. Durch conc. Alkalilösungen wird Anilin daraus abgeschieden; durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird er vollständig zerstört. Er giebt mit den Wasserstoffsäuren gut krystallisirbare, aber wenig lösliche Salze. Dargestellt wurden das Chlor- und das Bromhydrat; beide bilden sich nur, wenn die Erhitzung mit der Säure nicht allzulange fortgesetzt wird, anderenfalls erhält man zuletzt Anilinsalz. Essigsäure nnd Oxalsäure sind ohne Einwirkung. Mit Benzoylsulphocyanür giebt das Anilin *Phenylbenzoylsulphoharnstoff* $CS\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_7H_5O\end{cases}$, welcher in seideglänzenden geschmacklosen, leichten und biegsamen Nadeln krystallisirt, bei 149° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Durch Salpetersäure wird er beim Sieden rasch zerstört; wenn man aber einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure anwendet und die Flüssigkeit nach vollständiger Lösung des Harnstoffes erkalten läst, so scheiden sich schwach gelb gefärbte Krystalle einer Nitroverbindung ab. Diese Krystalle sind nadelförmig, schmelzen bei 230°, sind sehr wenig löslich in Alkohol und Aether und verflüchtigen sich auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand unter Verbreitung eines starken Bittermandelgeruches. Die Analyse ergab die Formel $CS\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_7H_4O.(NO_2).\end{cases}$ Bei gewöhnlichem Drucke wird der Phenylbenzoylsulphoharnstoff durch Wasserstoffsäuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure langsam zersetzt, wobei *Benzanilid* entsteht. Der Benzoylsulphoharnstoff giebt unter denselben Bedingungen Benzamid. Lässt man aber die Wasserstoffsäure bei 180° in geschlossenen Röhren einwirken, so werden beide Harnstoffe tiefer angegriffen unter Auftreten von Benzoësäure.

Reines Benzylamin giebt mit Bezoylsulphocyanür *Benzyl-Benzoyl-Sulphoharnstoff*, $CS\begin{cases}NH.C_7H_7\\NH.C_7H_5O\end{cases}$, welcher in kleinen harten bei 145° schmelzenden Prismen krystallisirt; unlöslich in Wasser aber löslich in Alkohol und Aether ist. Geschmolzen u. wieder erkaltet verwandelt sich dieser Harnstoff in eine gummiartige plastische Masse. — In seiner früheren Mittheilung (a. a. O.) hat Vf. einen Körper, welcher nicht die gewöhnlichen Eigenschaften der Harnstoffe besitzt, als Acetylsulphoharnstoff bezeichnet. Neue Untersuchungen haben indess gezeigt, dass die dort erwähnte ölige Flüssigkeit eine wenig beständige Verbindung von Acetamid und Schwefelcyanwasserstoffsäure ist. Uebrigens entsteht bei vorsichtiger

Einwirkung von Ammoniak auf Acetylsulphocyanür eine kleine Menge gelber Krystalle, welche in reinem Zustande die Eigenschaften des von Nencki entdeckten Acetylsulphoharnstoffes besitzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 252.)

H. Hill, Ueber die *Aether der Harnsäure:* Methylharnsäure $C_5H_2(CH_3)N_4O_3$ und deren Verbindung mit Salzsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 370.)

F. Salomon, Zur Kenntniss des *Oxalursäureäthers*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 374.)

W. Weith, Ueber *aromatische Verbindungen*, welche die Eigenschaft haben, die *Fällung des Kupferoxydhydrates* durch Alkalien zu verhindern. Nach den Versuchen von Wislicenus, Conay sind es in der Fettreihe Oxysäuren und polyvalente Alkohole, denen diese Fähigkeit zukommt und beruht bei ersteren die Fällungsverhinderung darauf, dass nach Vertretung von Carboxylwasserstoff durch Natrium der Hydroxylwasserstoff durch Kupfer ersetzbar wird und so leicht lösliche Doppelverbindungen entstehen. Wie der Vf. erwähnt, sind es unter den von ihm geprüften aromatischen Substanzen nur der Orthoreihe angehörige aromatische Verbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Fällung des Kupfervitriols durch Alkalien zu verhindern. *Salicylsäure* mit Kupfervitriol und Natronlauge versetzt, liefert eine intensiv blaugrüne Lösung, aus der auch ein grosser Ueberschuss von Alkali keine Spur von Kupferhydrat ausfällt. Versuche mit titrirten Lösungen ergaben, dass ein Molekül Salicylsäure bei Anwendung von mindestens 2 Molekülen Natriumhydrat die Fällung von einem Aequivalent ($^1/_2$ Mol.) Kupfervitriol verhindert. Setzt man zu einer bestimmten Menge Salicylsäure nur 1 Mol. Natriumhydrat, so entsteht in der Lösung durch Kupfersalze ein Niederschlag von gewöhnlichem salicylsauren Kupfer, der die Eigenschaft hat, in überschüssiger Natronlauge sich mit Leichtigkeit zu lösen. Uebrigens hat bereits Piria ein Kupferkaliumsalz der Salicylsäure beschrieben. Durchaus verschieden verhalten sich *Oxybenzoësäure* u. *Paraoxybenzoësäure*. Löst man diese in 2 Molekülen Natronlauge, so bringt schon ein Tropfen Kupfervitriollösung eine bleibende Fällung hervor und die von dem Niederschlage abfiltrirte farblose Lösung enthält keine Spur von Kupfer.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Dioxybenzole. *Brenscatechin* mit Kupfervitriol und überschüssiger Natronlauge versetzt hält reichlich Kupfer in Lösung, während unter genau gleichen Bedingungen *Resorcin* und *Hydrochinon* durchaus keinen Einfluss auf die Fällung des Kupferhydrates durch Natronlauge ausüben. Die betreffenden Flüssigkeiten sind völlig frei von Kupfer. Wie nach diesem Verhalten erwartet, verhindern auch Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinasäure etc. die Ausfällung des Kupferhydrates. Dem Verhalten der Fettkörper entsprechend liefern die aromatischen, zweibasischen Säuren (Phtalsäure, Isophtalsäure), welche nicht Oxysäuren sind, ebenso wie univalente Hydroxylverbindungen (Phenol, Orthokresol) beim Zusammentreffen mit Kupfervitriol und überschüssigem Natriumhydrat keine kupferhaltigen Lösungen.

Es dürfte von Interesse sein, auch das Verhalten der verschiedenen Oxybuttersäuren, sowie dasjenige der Aethylenmilchsäure zu Kupfervitriol und Alkali zu untersuchen. Dossios giebt an, dass während gewöhnliche Milchsäure eine durch Alkalien nicht zersetzbare, lösliche Kupferverbindung liefert, der Fleischmilchsäure diese Eigenschaft abgeht. Würde sich diese Angabe unter Anwendung reiner Aethylenmilchsäure bestätigen, so wäre dadurch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen der aromatischen und Fettreihe festgestellt in Bezug auf den Einfluss, welchen die Carboxylgruppe auf die Vertretbarkeit des Hydroxylwasserstoffes durch Kupfer ausübt, da ja sowohl in der Salicylsäure, welche, wie vorher erwähnt, eine Kupferalkaliverbindung liefert, als auch in der Aethylenmilchsäure die Carboxyl- und Hydroxylgruppe an zwei benachbarten Wasserstoffatomen angelagert sind. Der Vf. glaubt, dass die Prüfung des Verhaltens zu Kupfervitriol und Alkali mit zur Entscheidung der Frage benutzt werden kann, ob in aromatischen Verbindungen sich Carboxyl- und Hydroxylgruppen in der Orthostellung befinden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 342.)

Br. Radziszewski, Ueber normalen *Phenyläthylalkohol*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 672.)

P. T. Clève, Ueber das *Sulphonaphtalid*. Berzelius erhielt im J. 1873 durch Einwirkung von Schwefels. auf Naphtalin zwei unlösliche Körper, welche er Sulphonaphtalid u. Sulphonaphtalin nannte. Das Naphtalid ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol, das Naphtalin leicht löslich in kaltem Alkohol. Das erstere schmilzt weit über 100°, das zweite unter 100°. Die Analyse von Berzelius ergab für das Sulphonaphtalid 77,71 C, 5,29 H, für das Sulphonaphtalin 74,97 C und 4,88 H. Als Vf. eine beträchtliche Menge von Naphtalin mit Schwefelsäure behandelte, um Naphtylsulphosäure darzustellen und die Lösung dann mit Wasser verdünnte, erhielt er einen unlöslichen Niederschlag, welcher von dem überschüssigen Naphtalin befreit aus den zwei von Berzelius angegebenen Körpern bestand. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Alkohol gelang es dieselben zu isoliren. Man erhielt ungefähr 6 Grm. Sulphonaphtalid, aber von dem Sulphonaphtalin keine zur weiteren Untersuchung geeignete Menge. Das Sulphonaphtalid krystallisirt in vollkommen weissen Nadeln, die oft mehrere Cmtr. lang sind; es schmilzt bei 175,5° (nicht corr.) und erstarrt zu einer glasartig durchscheinenden Masse. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether und setzt sich daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder ab. In Benzol löst es sich leicht; durch alkalische Lösungen wird es nicht

angegriffen. Die Analyse ergab im Mittel 75,43 C und 4,40 H; berechnet für die Formel $C_{10}H_7SO_2-C_{10}H$, 45,48 C und 4,40 H. Obgleich die Bestimmung des Schwefels nicht gelang, so wird diese Formel doch durch folgende Thatsachen bestätigt. Die von Berzelius erhaltenen Zahlen differiren wenig von diesen, allein es ist zu bemerken, dass Berzelius die Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt hat und dass demnach sehr wahrscheinlich die Kohlensäurebestimmung etwas zu hoch ausgefallen ist. Wenn man das Sulphonaphtalid mit PCl_5 in einer Retorte erhitzt, so beginnt die Reaction bei 180° und man erhält in der Vorlage Phosphortrichlorid nebst einem festen Körper, der sich durch Wasser reinigen lässt. Der Rückstand ist braun und enthält noch eine grössere Menge des mit in die Vorlage übergegangenen Körpers. Aber er ist hier mit einem Chlorid gemengt, welches durch Ammoniak angegriffen wird. Man kochte den Rückstand mit Ammoniak und behandelte die unlösliche Masse mit Aether, welcher den flüchtigen Körper aufnahm u. das entstandene Amid zurückliess. Dieses letztere wurde durch Krystallisation aus absolutem Alkohole gereinigt. Der in Aether gelöste Körper wurde mit dem aus der Vorlage erhaltenen zusammengebracht und das Ganze destillirt. Der Siedepunkt ergab sich 254° (nicht corr.). Das Destillat bildet eine stearinartige Masse, schmilzt bei 53° und erstarrt bei derselben Temperatur. Sein Geruch ist nicht unangenehm. Es löst sich leicht in Alkohol, woraus es beim Erkalten in perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirt, ist leicht löslich in Aether, Benzol und Essigsäure. Er verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Dieser Körper ist eine neue Modification des Monochlornaphtalins, $C_{10}H_7Cl$, welche dem β-Naphtol entspricht. Der erwähnte amidirte Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Krystallen, die bei 213° (nicht corr.) schmelzen und bei der Analyse die Formel $C_{10}H_7SO_2NH_2$ ergeben. Dieses Amid kann nicht das Amid der α-Naphtylsulphosäure sein, welche nach Maikopar bei 150° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Amides der β-Naphtylsulphosäure ist nicht bekannt. Vf. stellte eine grössere Menge des β-Amids durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorür der β-Naphtylsäure dar und fand den Schmelzpunkt desselben = 212° (nicht corr.). Es ist hierdurch bewiesen, dass das bei 175,5° schmelzende Sulphonaphtalid sich durch die Einwirknng von PCl_5 in festes β-Chlornaphtalin u. in ein Chlorür der β-Naphtylsulphosäure zersetzt nach der Gleichung

$$C_{10}H_7SO_2C_{10}H_7 + PCl_5 = PCl_3 + C_{10}H_7Cl + C_{10}H_7SO_2Cl.$$

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 256.)

E. Schunk und **H. Roemer**, Ueber *Anthraflavinsäure* u. *Isoanthraflavinsäure*. Forts. von S. 149. (Ber. Chem. Ges. **9**. 379.)

R. Fittig und **W. Siepermann**, Beiträge zur Kenntniss der *Chinone*. (Ann. Chem. **180**. 23; C.-Bl. 1875. 179.)

Mielck, Ueber die *Constitution der Terebinsäure und Brenzterebinsäure*. (Ann. Chem. **180**. 45; C.-Bl. 1874. 375.)

C. R. A. Wright u. **G. Beckett**, Ueber die Einwirkung *organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide*. Während Codeïn und Morphin leicht Acetylderivate gaben, erhielten die Vff. mit Narcotin, Hydrocotarnin, Cotarnin, Narceïn, Papaverin und Thebaïn nur negative Resultate. Strychnin giebt ein amorphes Diacetylstrychnin, u. amorphe Acetylderivate wurden gleichfalls erhalten bei Behandlung von Chinin und Chinidin mit Essigsäureanhydrid. Cinchonin und Cinchonidinderivate geben nicht krystallinisches Monacetylcinchonicin. (Chem. N. **33**. 127.)

E. Paterno, Ueber *Usninsäure*. Dieselbe war aus *Zeora sordida* durch Chloroform oder durch Aether ausgezogen. Die Ausbeute betrug etwa 9 p. c. Als Zusammensetzung der Säure wird die Formel $C_{18}H_{16}O_7$ angenommen; der Schmelzpunkt wurde zu 195—197° gefunden. Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren, mit Brom, Chromsäuremischung, Phosphorsäureanhydrid, Acetylchlorür, Acetanhydrid, sowie Destillation für sich oder mit Zinkpulver, ergaben keine erwähnenswerthen Resultate. Mit dem 3—4fachen Gewichte an Alkohol in geschlossener Röhre einige Stunden auf 150° erhitzt, geht die Usninsäure unter Kohlensäureentwickelung in *Decarbusninsäure* $C_{15}H_{16}O_5$ über, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + 2H_2O = CO_2 + C_3H_4O_2 + C_{15}H_{16}O_5.$$

Hellgelbe, seideglänzende Nadeln, welche sich an der Luft rothgelb färben, bei 175° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Löslich in heissem Alkohol, wenig in Wasser und in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber eine eisenfärbende, amorphe Substanz entsteht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 200°. Chloracetyl ist ohne Einwirkung; concentrirte Salpetersäure erzeugt unter heftiger Einwirkung Oxalsäure. Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Wärme leicht reducirt u. es wird dabei eine amorphe, rothgelbe Substanz gebildet. Wird Usninsäure mit $2^1/_2$ Thln. 50procentiger Kalilauge und in einer Wasserstoffatmosphäre allmälig bis zum Kochen erhitzt, die braune Lösung mit HCl übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser beim Verdunsten *Pyrusninsäure*, $C_{13}H_{12}O_5$, wahrscheinlich gebildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Usninsäure}}{C_{18}H_{16}O_7} + 3H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CO_2} + \underset{\text{Aceton}}{C_3H_4O_2} + \underset{\text{Pyrusninsäure}}{C_3H_6O} + C_{12}H_{12}O_5.$$

Glänzende Schuppen, welche bei 195° unter theilweiser Zersetzung schmelzen; sehr löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Die alkalischen Lösungen absorbiren sehr rasch Sauerstoff und färben sich grün u. zuletzt braun. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat sehr leicht. In einem Wasserstoffstrome erhitzt, entsteht eine bei 175° schmelzende, krystallinische Substanz, welche keine Pyrusninsäure ist. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz ist bereits begonnen. — Ist aus dem ätherischen Flechtenauszug der gröste Theil der Usninsäure auskrystallisirt, so enthält er noch zwei krystallinische, sublimirbare, nicht in Wasser lösliche, neutrale Stoffe, zusammen zu etwa $^1/_4$ p. c. der Flechten: *Zeorin* $C_{18}H_{32}O$, in Alkohol, Aether und Chloroform wenig löslich, bei 230—231° schmelzend. *Sordidin* $C_{16}H_{18}O_7$, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 180° schmelzend.

Aus Lecanora atra wird mittels Aethers neben Usninsäure eine in glänzenden, gelblichen Schuppen krystallisirende, in Alkohol und Aether sehr lösliche, bei ungefähr 91° schmelzende Substanz ausgezogen, welche als *Atrasäure* bezeichnet wird. Nach ihrer empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_5$ wäre sie mit Decarbusninsäure homolog.

Die von Salkowski (1875. 806) durch Schmelzen von Usninsäure mit Kalihydrat erhaltene Verbindung glaubt Paterno mit seiner Pyrusninsäure identisch, obwohl in einigen Punkten Verschiedenheiten vorliegen. Salkowski's Beobachtungen wurden als unexact (niesattezze) bezeichnet, dabei aber, nach eigenen Beobachtungen, zugegeben, dass die Einwirkung von Kali, je nach Umständen und Temperatur, verschiedene Umsetzungsproducte liefern könnte. So wurde z. B. mit 50procentiger Kalilauge bei Wasserbadwärme eine von Pyrusninsäure verschiedene, ihr aber in der Zusammensetzung sehr nahe stehende Verbindung erhalten, welche noch näher untersucht werden soll. (Ber. Chem. Ges. **9**. 345.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Bert, Ueber den *Einfluss comprimirter Luft auf die Gährung.* (Ann. Chem. Phys. [5] **7**. 145; C.-Bl. 1875. 533.)

Alfr. Burgerstein, Untersuchungen über die *Beziehungen der Nährstoffe zur Transspiration der Pflanzen.* 1. Reihe. Vf. hat sich, da die über diesen Gegenstand bisher publicirten Beobachtungen theils unvollständig sind, theils einander widersprechen, eingehender mit der Frage beschäftigt. Die Versuche wurden sowohl mit ganzen, bewurzelten Pflanzen (in grösserer Zahl mit Maispflanzen), als auch mit abgeschnittenen Zweigen (vorzugsweise mit solchen von Taxus baccata) angestellt. Um den Einfluss kennen zu lernen, welchen saure und alkalische Salze auf die genannte Lebenserscheinung der Pflanzen äussern, war es nothwendig, auch die Wirkung der Säuren als solcher und ebenso den Einfluss von Alkalien als solcher festzustellen. Die Versuche ergaben: 1. Verdünnte Säuren beschleunigen die Transspiration der Pflanzen. 2. Verdünnte Alkalien dagegen setzen, so weit die Beobachtungen reichen, die Transspiration herab. 3. Die mit Salzen (salpetersaurer Kalk, salpetersaures Kali, saures phosphorsaures Kali, kohlensaures Kali, salpetersaures Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium) gemachten Versuche lehrten auf das bestimmteste, dass die grössere oder geringere Transspiration in den Lösungen dieser Salze, wenn selbe der Pflanze einzeln geboten werden, im Vergleiche zu der im destillirten Wasser, von der Concentration der Lösung abhängt. Sehr verdünnte (0,05; 0,1; 0,2; 0,25 p. c.) Lösungen beschleunigen die Transspiration, höher concentrirte (0,5; 1 p. c.) Lösungen üben eine retardirende Wirkung auf die Wasserverdunstung aus. 4. In Nährstofflösungen war die Transspiration auch bei Anwendung solcher Concentrationsgrade, bei welchen in den Lösungen einzelner Salze sich eine stärkere Wasserverdunstung geltend macht, geringer als im destillirten Wasser. Ob es ein alllgemeines Gesetz ist, dass sich nämlich eine Nährstofflösung ganz anders verhält als die Lösung eines einzelnen Nährsalzes, oder ob die Nährstofflösungen in noch geringeren Concentrationen angewendet werden müssen, um eine stärkere Transspiration gegenüber der im destillirten Wasser zu bewirken, ob ferner die retardirende Wirkung einer Nährstofflösung den Nährstoffen als solchen zuzuschreiben ist, oder ob diese Erscheinung in der Nährstofflösung als einem Salzgemische begründet ist, werden weitere Versuche lehren. 5. Wässerige Humusextracte verhielten sich insoferne wie Nährstofflösungen, als auch sie die Transspiration herabsetzten. (Wien. Anz. 1876. 56.)

L. Liebermann, Ueber den *Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch*; Beitrag zur Frage der *Stickstoffbestimmung in Albuminaten.* (Sitzungsb. d. Wien. Ak. d. W. **72**. 118; C.-Bl. 1875. 489.)

G. Lachenal, Ueber den *Caseïn- u. Stickstoffgehalt der Frauen- und Kuhmilch.* (Arch. ss. phys. nat. [N. P.] **55**. 187.)

A. Strümpell, Ueber den *Nährwerth der Leguminosen* u. ihre Bedeutung als Kranken-

speise. Das fein vertheilte Leguminosenmehl, wie es von HARTENSTEIN in 2 Sorten vertrieben wird, enthielt in 100 Theilen bezw. 89,9 und 89,0 Trockensubstanz und zwar

	Stickstoff.	Eiweiss.	Kohlehydr.	Fette.	Salze.	Kalk.	Magnesia.	Phosphors.
I	3,3	21,28	61,6	1,5	2,80	0,03	0,12	0,85
II	2,2	14,19	76,4	0,9	2,06	0,03	0,1	0,73

Um den täglichen mittleren Bedarf eines Menschen zu decken, wären also von I etwa 600 Grm. nöthig, welche in Suppenform kaum zu bewältigen wären. Vf. genoss sie in Form von Kuchen (mit gewogenen Mengen Ei, Butter und Milch, zubereitet) und zwar in vier Tagen 875 Grm. = 28,9 Stickstoff, wozu noch von der übrigen Nahrung 8 Grm. kommen, also zusammen 36,9 Grm. Stickstoff. Der von dieser Nahrung gelieferte, genau abgegrenzte Koth, dessen Menge 277,8 Grm. betrug, enthielt 47,6 Grm. Trockensubstanz mit 3,01 Stickstoff und 8,33 Salzen. Es sind also nur 8,2 p. c. des eingeführten N nicht resorbirt, was einer Ausnutzung desselben wie bei Fleischnahrung fast gleich kommt, während von gewöhnlichem Brode weit mehr unbenutzt bleibt. Zum Vergleiche genoss Vf. 250 Grm. reiner, aber nicht gemahlener Linsen, welche erst in Wasser gequollen und dann gekocht waren. Sie enthielten, wie aus der Bestimmung einer Probe hervorging, 223,5 Trockensubstanz mit 8,7 N und lieferten im Kothe 3,5 N, also beinahe 40 p. c. Dabei fand Vf., dass während bekanntlich in kalkhaltigem Wasser die Linsen nicht weich gekocht werden können, weil sie sehr wenig Wasser aufnehmen, dies bei Wasser, welches schwefels. Magnesia enthielt, nicht der Fall war. Vf. empfiehlt hiernach das Leguminosenmehl in Suppenform, am besten mit Milch gekocht, als Krankenspeise. (Med. C.-Bl. **14**. 235.)

7. Analytische Chemie.

Aug. Vogel, *Reaction der Salicylsäure auf Eisenoxydsalze.* Vf. bestätigt die ausserordentliche Empfindlichkeit der Salicylsäure als Reagens auf Eisenoxydsalze; sie ist weit empfindlicher als Rhodankalium. Eine so stark verdünnnte Eisenchloridlösung, dass Rhodankalium keine Farbenveränderung mehr hervorbringt, wird durch Salicylsäure noch deutlich violet gefärbt. In sehr stark sauren Flüssigkeiten tritt die Reaction der Salicylsäure nicht ein. Sie ist zum unmittelbaren Nachweis eines Eisengehaltes in gewöhnlicher conc. Salzsäure z. B. nicht wohl anwendbar. (N. Rep. Pharm. **25**. 180.)

A. Franz, *Untersuchung des gebrannten Kafees auf Cichorien.* (Arch. Pharm. [3] **8**. 298.)

Muntz, *Tanninbestimmungsapparat.* Das Princip dieses Apparates beruht darin, eine Gerbstoff haltende Flüssigkeit durch ein Stück Haut zu pressen. Man bestimmt die Dichte der zu untersuchenden Lösung vor und nach der Operation und ein Vergleich dieser beiden Dichten ermöglicht den Titer der Lösung rasch zu bestimmen. (Pol. J. **220**. 171,)

H. Hager, Zur *Prüfung auf Harn.* Die Untersuchung eines Geheimmittels, eines Mittels gegen nächtliches Bettnässen von ADOLF THURMAYR in Stuttgart, gab Vf. die Gelegenheit, für Harn Identitätsreactionen aufzusuchen. Jenes Mittel im Gewichte von circa 50 Grm. war eine gelbliche, weingeisthaltige, schwach sauer reagirende Flüssigkeit, nach Abdunstung des Weingeistes, von eigenthümlichem Geruche und schwach salzig fadem Geschmacke. Da ihm kaum 30 Grm. zu Gebote standen, konnten die Reactionen nur mit höchst kleinen Mengen vorgenommen werden. Nachweisbar waren Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kali, Natron, Ammon, Kalk, Magnesia, alle diese Substanzen natürlich in grösseren oder kleineren Spuren. Behufs Erforschung der Gegenwart von Alkaloiden wurden Reactionen mit Jodjodkalium, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Aetzammon, SCHWEITZER's Reagens vorgenommen, jedoch war es nicht möglich, etwas Alkaloidisches aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform u. Amylalkohol zu erlangen. Da Belladonna als Mittel bei Enuresis nocturna empfohlen ist, so wurde die Einwirkung auf die Pupille versucht, jedoch ohne Erfolg. Indem Vf. nicht daran dachte, Harn vor sich zu haben, so hielten ihn die vorhandenen analytischen Befunde in Zweifel über das Herkommen des Geheimmittels. Dieser Zweifel wurde jedoch sofort gehoben, als er 4 Grm. der Flüssigkeit in einem gläsernen Schälchen mit flachem Boden und senkrechter Seitenwandung in einer Temperatur von circa 35° C. eintrocknete. Der Rückstand bildete einen bräunlichen, jedoch nicht völlig gleichstark farbigen Anflug, von Krystallen durchsetzt, welcher unter dem Mikroskope eine Musterkarte von Harnbestandtheilen erkennen liess. Am Niveau der verdunsteten Flüssigkeit hatten sich an der Wandung des Abdampfgefässes weisslich graue Ränder gebildet. Es galt nun, normalen Harn auf das Verhalten gegen einige Reagentien zu prüfen. Von der Abscheidung und Reaction der Harnsäure und des Harnstoffes kann natürlich nicht die Rede sein, wo nur sehr kleine Mengen zugleich auch wohl mit Arzneistoffen, Salzen etc. versehenen Harnes vorliegen.

Jodjodkalium giebt eine starke röthlich-braune Trübung, welche sich einige Tage in

Suspension erhält; Gerbsäure eine schwache weissliche Trübung. Phosphormolybdänsäure scheidet gelbe oder grünliche Flocken ab, die Flüssigkeit schillert nach einigen Minuten blau, und wird auf Zusatz von Ammon blau, schneller beim Erwärmen. Setzt man die Phosphormolybdänsäure zu der mit Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit und kocht auf, so wird der Niederschlag flockig und dunkelbraun, die Flüssigkeit geht aber durch Grün in Blau über. Aetzammon erzeugt innerhalb einiger Minuten eine flockige Trübung. Harn bis zur Bläuung mit Schweitzer's Reagens versetzt und aufgekocht verliert die blaue Farbe. Silbernitrat erzeugt eine käsige Fällung, welche durch einen Ueberschuss Ammon nicht vollständig zu verschwinden scheint. Beim Erhitzen bis zum Kochen erfolgt dann allmälige Reduction. Quecksilberchlorid bewirkt gewöhnlich erst nach 1—2tägigem Stehen einen weisslichen, scheinbar halbflüssigen Bodensatz.

Da der Harn nicht nur von verschiedener Concentration, sondern auch von verschiedenem Gehalte an normalen Bestandtheilen ist, so wird der Verlauf der angegebenen Reactionen nicht immer derselbe, aber doch ein ähnlicher sein und daran erinnern, die Untersuchung nicht allein auf Alkaloide und Bitterstoffe, sondern auch auf Harn auszudehnen. Voraussichtlich wird der Geheimmittelschwindel die Medication mit Harn in sein Regim hineinziehen. Dieser ist ja das älteste und immer das billigste Volksmedicament gewesen. Das gegen Epilepsie von einem gewissen Boas gegebene Auxilium orientis ist eine Lösung des Kaliumbromids in einer Flüssigkeit, welche nach ungefähr einer Woche einen sehr ekelhaften stinkenden Geruch annimmt. Als Vf. dieses Mittel untersuchte, glaubte er Anfangs auch Harn vor sich zu haben; eine briefliche Mittheilung eines Apothekers in Breslau bestärkte ihn sogar in dieser Vermuthung. Die specielle Untersuchung und der mikroskopische Befund ergaben jedoch nicht den geringsten Anhalt, dass dieses Auxilium orientis Harn enthalte. Damit soll jedoch nicht behauptet werden, dass es nicht aus einem anderen ekelhaften Secrete bereitet sei. (Pharm. C.-H. **17**. 153.)

8. Technische Chemie.

A. Millot, *Fabrication der Superphosphate* zu Agriculturzwecken. (C. r. **82**. 517.)

H. Rémaury, *Neue Einrichtungen bei den Hohöfen* in Westfrankreich, Lothringen und Luxemburg. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 158.)

Hampe, *Einfluss von Zinn und Phosphor auf Kupfer*. Des Vf's. früheren Untersuchungen über den Einfluss fremder Metalle auf das Kupfer (1875. 378) schliessen sich die nachstehenden über das Verhalten des Zinnes zu Kupfer und die reducirende Wirkung des Phosphors auf sauerstoffhaltiges Kupfer an. Während nach den Versuchen von Karsten Gehalte unter 0,3 p. c. Zinn die Festigkeit des Kupfers in der Kälte nicht bedeutend vermindern, jedoch 0,25 p. c. bereits starken Rothbruch veranlassen sollen, so waren nach Hampe Legirungen mit 0,1—1 p. c. Zinn in der Hitze wie Kälte völlig dehnbar, so dass ein nachtheiliger Einfluss des Zinnes innerhalb dieser Grenzen nicht constatirt werden konnte. Zinnreichere Legirungen zeigten eine Neigung zur krystallinischen Textur, ohne die Dehnbarkeit zu beeinträchtigen, wenn nur das erste Aushämmern etwas vorsichtig geschehen war. Hinsichtlich der Raffination des Kupfers mit Phosphorzusatz wird bemerkt, dass bei dem üblichen Verfahren der Entfernung eines schädlichen Sauerstoffgehaltes im Garkupfer durch Polen sich Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff) entwickeln, welche vom Kupfer nach Entfernung des Sauerstoffgehaltes absorbirt werden u. das Raffinad mehr oder weniger porös machen, was namentlich dessen Dehnbarkeit in der Kälte beeinträchtigt. Um den Einfluss dieser absorbirten Gase nicht zu gross werden zu lassen, lässt man beim Raffiniren absichtlich etwas Sauerstoff im Kupfer, vermeidet aber dadurch die Gasabsorption, somit Porosität doch nicht ganz, während sie bei überpoltem, ganz von Sauerstoff befreitem Kupfer stärker hervortritt. Es wird nun die Porosität vermieden werden, wenn sich überall keine absorbirbaren Gase entwickeln, und in dieser Beziehung sind im Mansfeld'schen angestellte Raffinirversuche mit einem Phosphorzusate ganz günstig ausgefallen. Der Phosphor nimmt den Sauerstoff des Kupfers ohne Gasentwickelung auf und ein geringer Rückhalt davon im Kupfer hinterliess keinen nachtheiligen Einfluss. Das Kupfer wurde vollkommen dicht und erstarrte mit eingesunkener Oberfläche; der Bruch desselben nähert sich dem des chemisch reinen Metalles und ist nicht, wie der des gewöhnlichen Raffinades, feinkörnig, sondern dicht, wie geflossen, oft mit stenglicher Structur und hellerem Rosa. Beim Aufwerfen des Phosphors auf's geschmolzene Kupfer kommt es in eine schäumende treibende Bewegung, die auch nach dem Verschwinden des Phosphors noch fortdauert und es entsteht eine dünne, beim Erkalten des Stückes abspringende Schlackenschicht. Während gewöhnliches Walzraffinad 8,591—8,690 spec. Gew. besitzt, so zeigte mit Phosphor behandeltes Kupfer 8,924 spec. Gew. (mögliche Maximaldichte 8,945). Das mit Phosphor behandelte Kupfer war weit zäher und dehnbarer, als Walzraffinad, zeigte aber in den einzelnen Barren kein gleichmässiges Verhalten, wohl deshalb, weil beim Aufwerfen des Phosphors auf's Metallbad mehr oder weniger davon verbrennt. Das für die praktische Verwendung solchen Kupfers unangenehme Einsinken der Gusstücke würde

sich vielleicht durch Anwendung stehender Formen und Giessen mit verlorenem Kopfe unschädlich machen lassen. Auch dürfte ein Zusatz von Phosphorkupfer, statt Phosphors, beim Raffiniren Vorzüge gewähren. Weitere Versuche müssen Aufschluss über den ökonomischen Theil des Verfahrens geben und es dürften solche Versuche von vornherein nicht aussichtslos erscheinen, da die Kosten für Phosphor auf 1 Ctr. Kupfer etwa 20—35 Pf. betragen. (Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenw.; B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 158.)

W. K., *Goldsuchen und Goldentdeckungen* in den letzten 10 Jahren. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 166.)

Melsens, Ueber die *entfärbende Wirkung der Kohle und Herstellung eines Ersatzmittels für Knochenkohle.* (Bull. de la Soc. d'Enc. 1876. 91; C.-Bl. 1875. 719.)

Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat,

von

Isidor Soyka.

(Fortsetzung.)

C. Wenn nun auch die Richtigkeit dieser Zahlenverhältnisse vielfach controllirt und speciell die Aequivalenz der angewandten Lösungen mehrfach geprüft und übereinstimmend gefunden wurde, so schien es doch von Werth, dieses Verhalten mit saurem Alkaliphosphate selbst zu erproben. Zu diesem Zwecke wurde saures phosphorsaures Kali verwendet, das durch starkes Ansäuern einer Kalihydratlösung mit Phosphorsäure dargestellt worden. Die Kalihydratlösung wurde so weit angesäuert, dass das Product in der Kälte durch Chlorbarium nicht gefällt wurde, sodann umkrystallisirt, bis die Substanz vollständig chloridfrei war. Die Krystalle, die meist die Form dünner Tafeln, selten die dicker Prismen hatten, gaben mit Chlorbarium in der Kälte gleichfalls keinen Niederschlag — das neutrale Phosphat giebt ihn bekanntlich. — Lufttrocken verlor eine Portion derselben im Gewichte von 0,4932 Grm. bei 100° C. nicht an Gewicht, beim Glühen verloren sie 13,20 p. c., berechneter Verlust 13,22 p. c. Von diesem Salze wurde dann eine bestimmte Menge in der Weise aufgelöst, dass die Lösung 10 Mal äquivalent war einer Salzsäure von 0,1 p. c. oder 10 Mal unserer Lösung des neutralen Phosphates.

Die Lösung selbst wurde deshalb 10 Mal so concentrirt gemacht, als die bisher angewandten, um den Zusatz grosser Quantitäten Flüssigkeit zu vermeiden. 1 C.-C. Lösung unseres sauren phosphorsauren Kalis entsprach demnach 10 C.-C. unserer Salzsäure von 0,1 p. c. oder unseres neutralen phosphorsauren Natrons.

Das Albuminat, das hier zur Verwendung kam, wurde dargestellt aus einem Eieralbumin, dessen Salzgehalt durch Dialyse auf 0,8 p. c. gebracht worden war*; seine Umwandlung in Albuminat wurde bewerkstelligt durch Digestion desselben mit wenig Natronhydrat im Wasserbade. Die Lösung war vollkommen klar.

Zuerst wurde nun wieder geprüft, wie viel Salzs. von 0,1 p. c. nöthig war, um das überschüssige Alkali zu neutralisiren, ohne jedoch schon Fällung herbeizuführen:

---

*Ich verdanke dieses Albumin der Gefälligkeit meines Collegen Dr. Haas; es ist das in seiner Abhandlung in Pflüger's Archiv S. 378 ff. unter Nr. 7 aufgeführte.

Nr.	Albuminat-lösung	Salzsäure	
1	5 C.-C.	1,0	klar
2	5	1,1	schwache Tr.
3	5	1,2	starke Trübg.

1 C.-C. unserer Salzsäurelösung ist erforderlich, um das freie Alkali in 5 C.-C. der Lösung zu neutralisiren.

Es wurden nun zu denselben Quantitäten Albuminat, die zuvor mit dieser Menge Salzsäure versetzt waren, bestimmte Mengen neutraler Phosphatlösung hinzugefügt und zu diesen saures Phosphat hinzu titrirt in folgender Weise:

Bei Zusatz von 0,5 neutralen Phosphates fand sich

Nr.	Albuminat-lösung	Neutrales Phosphat	Saures Phosphat	
1	5 C.-C.	0,5 C.-C.	0,4	klar
2	5	0,5	0,5	schwache Trübg.
3	5	0,5	0,6	die Trübung wird immer stärker
4	5	0,5	0,7	
5	5	0,5	0,8	

Hier (Reihe Nr. 2) tritt Trübung ein in jenem Falle, wo das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren dem Moleküle nach wie 0,5 zu 5 oder wie 1 zu 10 ist, also ebenso wie oben; bei dem Verhältnisse 0,5 zu 4, oder 1 zu 8 ist die Lösung noch klar.

Eine zweite Reihe bei Anwesenheit von 1 C.-C. neutralen Phosphates ergab ein ähnliches Resultat.

Nr.	Neutrales Phosphat	Saures Phosphat	
1	1 C.-C.	0,9	klar
2	1	1	schwache Trübung
3	1	1,1	die Trübung nimmt zu.

Auch in diesem Falle tritt der Beginn der Fällung ein, wenn vom sauren Phosphate 10 Molek. auf 1 Molek. des neutralen Phosphates vorhanden sind, und wir beobachten noch Lösung in jenem Falle, wo das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren dem Moleküle nach wie 1 : 9 ist, also genau in derselben Weise, wie wir es bereits früher durch Säurezusatz festgestellt haben. Die Versuche wurden auch in der Weise variirt, dass, nachdem so viel neutrales und saures Phosphat zugesetzt war, dass die Lösung eben noch klar blieb, zu diesen Gemischen Salzsäure hinzu titrirt wurde. Es trübte sich dann die Lösung nach Zusatz von 0,1 C.-C. Salzsäure und zwar ungefähr in einer Weise, wie bei Zusatz von 1 C.-C. des 10 Mal so conc. sauren Phosphates, auch bei weiterem Zusatze blieb dieses Zahlenverhältniss unverändert. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass bei Zusatz von Säure ein äquivalenter Theil neutralen Phosphates in saures umgewandelt wird; um diesen zu paralysiren, brauchen wir bei Zusatz des sauren Phosphates nach unseren Resultaten die zehnfache Menge.

D. Wir gelangen nun zu den am Acidalbumin selbst vorgenommenen Untersuchungen. Dasselbe wurde aus Eiereiweiss durch Digestion desselben im Wasserbade mit einer grossen Quantität Salzsäure von 0,1 p. c. dargestellt. Es schien mir hier wichtig, ein Acidalbumin zu nehmen, das, wenigstens dem Ursprunge nach, dem früher verarbeiteten Kalialbuminate entsprach. Das so gebildete Acidalbumin wurde aus seiner Lösung durch Abstumpfen der Säure gefällt, aufs Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis sich weder im Waschwasser noch im Acidalbumin Spuren von Salzen nachweisen liessen, sodann durch Digestion auf dem Wasserbade in einer Lösung von kohlensaurem Natron gelöst, von welcher je ein Volum von einem gleichen Volum Salzsäure von 0,1 p. c. neutralisirt wurde. Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt, wie die beim Kalialbuminate: erst wurden zur Acidalbuminlösung verschiedene Säuremengen zugesetzt, um die Quantität zu bestimmen, bei der eben noch Lösung vorhanden war, die also nöthig war, das freie Alkali zu neutralisiren.

Nr.	Acidalbumin	Salzsäure		nach dem Kochen
1	5 C.-C.	1,7	klar	klar
2	5	1,8	schwache Trübung	klar
3	5	1,9	„ „	
4	5	2,0	starke Trübung	
5	5	2,4	flockige Fällung	
6	5	2,5	„ „	
7	5	2,6	schwache Trübung	flockige Fällung
8	5	2,7	klar	klar

Die Zahl 1,7 in Reihe Nr. 1 giebt die Menge der Säure an, die zugesetzt werden kann, ohne Fällung hervorzurufen; wir werden in den weiteren Versuchen nach Zusatz von neutralem Phosphate diese Menge von der verbrauchten Gesammtmenge wieder abziehen müssen, um zu wissen, um wie viel mehr Säure wir wegen des zugesetzten Phosphates benöthigen; bei den folgenden Tabellen werde ich demgemäss auch wieder nur den Mehrverbrauch an Säure notiren.

Bei Zusatz von 1 C.-C. unserer bereits bei den Versuchen mit Kalialbuminat in Anwendung gezogenen Lösung des neutralen phosphorsauren Natrons erhielten wir:

Nr.	Acid-albumin	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Reaction	Nach dem Kochen
1	5 C.-C.	1 C.-C.	0,9	klar		klar
2	5	1	1	sehr schw. Trübung	deutl. sauer	klar
3	5	1	1,1	starke Trübung	u. schw. alk.	trüb
4	5	1	1,9	sehr schw. Trübung		starke Trübung
5	5	1	2,0	klar	blos sauer	klar
6	5	1	2,1	klar		klar

Das Verhältniss des neutralen phosphorsauren Natrons zum sauren dem Molek. nach ist also für den Fall, dass eben noch Lösung Statt finden soll (Reihe Nr. 1), $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4 = 0,1 : 0,9$ oder wie 1 zu 9.

Bei grösseren Mengen neutralen phosphorsauren Natrons fanden wir:

Nr.	Acid-albumin	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Reaction	Nach dem Kochen
1	5 C.-C.	2 C.-C.	1,8	klar	deutl. sauer	klar
2	5	2	1,9	schwache Trübung	u. schw. alk.	klar
3	5	2	2,8	schwache Trübung	stk. sauer u. sehr schw. alkalisch	flockige Fällung
4	5	2	2,9	klar	blos sauer	klar

Bei Zusatz von 2 C.-C. neutralen phosphorsauren Natrons bleibt das Verhältniss des neutralen phosphors. Natrons zum sauren dasselbe, es ist $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4 = 0{,}2 : 1{,}8$ oder wie 1 zu 9.

Nr.	Acid-albumin	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Reaction	Nach dem Kochen
1	5 C.-C.	5 C.-C.	4,4	klar	deutl. s. u. deutl. alk.	klar
2	5	5	4,5	sehr schwache Trübung	deutl. sauer und alkal.	klar
3	5	5	4,6	schwache Trübung	stark s. u.	klar
4	5	5	4,7	deutliche Trübung	schw. alk.	wird etw. klarer
5	5	5	4,8	flockige Fällung	deutl. saur. u. s. schw. al.	blos Trübung
6	5	5	5,5	schwache Trübung	blos sauer	flockige Fällung
7	5	5	5,6	„ „		„ „
8	5	5	5,7	klar		klar

Hier ist das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren mit Bezugnahme auf Reihe 1, wie 0,6 zu 4,4 oder 1 zu 7,3, allerdings von den früher gefundenen Werthen etwas abweichend. Die Ursache dieser auch mit Rücksicht auf die noch folgenden Reihen einzigen Ausnahme ist vielleicht darin zu suchen, dass auch bei unseren Versuchen noch relativ concentrirtere Lösungen angewendet wurden; denn in solchen Fällen kann ein Tropfen zu viel oder zu wenig die Grenze wesentlich verrücken, wir müssen diesen Ausnahmefall in etwas anderer Weise in Berechnung ziehen; es ist insofern eine Abweichung, als bei dem Verhältnisse 1 zu 9 eben eine sehr schwache Fällung eintritt, das Moment, wo noch Lösung Statt findet, ist nun unmittelbar vorher zu suchen, lässt sich aber bei unserer Methode, wo wir nur Zehntel eines C.-C. abmessen können, nicht scharf genug bestimmen; der Fehler, der hierdurch entsteht, verdoppelt sich nun noch, indem dieselbe Menge, die das saure Phosphat hierdurch gewinnt, dem neutralen abgenommen wird. Gesetzt den Fall, wir könnten noch Quantitäten von 0,05 C.-C. genau abmessen, so erhielten wir in Reihe 1, die der Fällung unmittelbar vorhergeht, folgende Zahlen: 5 C.-C. Acidalb., 5 C.-C. neutrales phosphors. Natron u. 4,45 saures Phosphat, das Verhältniss des neutralen Phosphates zum sauren wäre dann 0,55 zu 4,45 oder 1 zu 8,09, also schon weit weniger abweichend.

Die Versuche, welche analog denen beim Kalialbuminate mit doppelten Quantitäten Acidalbumin vorgenommen wurden, ergaben folgende übereinstimmende Resultate:

Nr.	Acid-albumin	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Reaction	Nach dem Kochen
1	10 C.-C.	1 C.-C.	0,9	klar	stark sauer	klar
2	10	1	1	s. schw. Trübung	u. schwach	klar
3	10	1	1,1	schwache Trübung	alkalisch	klar
4	10	1	1,9	flockige Fällung	stark sauer	flockig
5	10	1	2,3	„ „	u. äusserst schw. alkal.	
6	10	1	2,7	schwache Trübung	blos sauer	flock. Fällung
7	10	1	2,8	„ „		schw. Trübung

Das Verhältniss des neutralen phosphorsauren Natrons zum sauren ist hier $Na_2HPO_4 : NaH_2PO_4$ wie 0,1 zu 0,9 oder wie 1 zu 9.

Nr.	Acid-albumin	Neutrales Phosphat	Salzsäure		Reaction	Nach dem Kochen
1	10 C.-C.	2 C.-C.	1,8	klar	strk. s. und	klar
2	10	2	1,9	schwache Trübung	deutl. alk.	etwas klarer
3	10	2	3,6	flockige Fällung	st. s. u. sehr schw. alkal.	flockig
4	10	2	3,8	schwache Trübung	blos sauer	klar
5	10	5	4,5	klar	stark s. und	klar
6	10	5	4,6	schwache Trübung	deutl. alk.	etwas klarer
7	10	5	6,4	flockige Fällung	strk. s.,sehr schw. alk.	flockig
8	10	5	6,6	schwache Trübung	blos sauer	etwas trüber

Auch diese beiden Tabellen ergeben dasselbe Resultat. Es ist also ersichtlich, dass, um Acidalbumin in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von neutralem Alkaliphosphate noch nach Säurezusatz in Lösung zu erhalten, das Verhältniss ein derartiges sein muss, dass das sich bildende saure Phosphat dem Molekül nach das Neunfache der noch vorhandenen Menge neutralen Phosphates nicht übersteigt; geschieht dies, so tritt Fällung ein. Wir erfahren ferner, dass zur Wiederauflösung des ein Mal gefällten Acidalbumins die Säurequantität stets mit der Quantität des ursprünglich vorhandenen neutralen Phosphates wächst in derselben Weise wie beim Alkalialbuminate.

E. Analog den sub C. angeführten Versuchen habe ich auch das Verhalten des Acidalbumins in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von neutralem und Zusatz von saurem Phosphate geprüft. Das saure Phosphat war dasselbe wie das beim Alkalialbuminate angewandte, auch zehn Mal äquivalent unserer Salzsäure von 0,1 p. c. Die Lösung des neutralen phosphorsauren Natrons war dieser Salzsäure äquivalent. Die Acidalbuminlösung war verdünnter als die in den vorigen Versuchen berichtete. Ich bestimmte vorerst die Menge der Salzsäure, die nöthig war, um das überschüssige Alkali in ihr zu neutralisiren:

Nr.	Acidalbuminlösung	Salzsäure	
1	5 C.-C.	0,6	klar
2	5	0,7	Trübung
3	5	0,9	flock. Fällng.
4	5	1	

Die Menge der Salzsäure, die nöthig ist, das freie Alkali abzustumpfen, ohne Fällung herbeizuführen, ist 0,6. Mit dieser Menge versetzte ich je 5 C.-C. der Acidalbuminlösung, fügte bestimmte Quantitäten neutralen phosphorsauren Natrons hinzu und titrirte nun mit unserer Lösung des sauren phosphorsauren Kalis.

Nr.	Acidalbuminlösung	Neutrales Phosphat	Saures Phosphat	
1	5 C.-C.	0,2	0,1	klar
2	5	0,2	0,2	Trübung
3	5	0,2	0,3	flockige Fällung

Die erste Trübung tritt hier auf in jenem Falle, in dem die Menge des sauren Phosphates das Zehnfache der des neutralen beträgt; also dort, wo eben das von uns gefundene Verhältniss 1 neutrales zu 9 saurem überschritten ist, die Grenze nach der anderen Seite hin, für jenen Fall nämlich, dass noch Lösung Statt haben soll, müssen wir bei grösseren Quantitäten des Phosphates bestimmen. In diesem Falle ist das Verhältniss nach Reihe Nr. 1, 0,2 zu 1 oder 1 zu 5. Bei 0,5 C.-C. neutralen Phosphates ist folgendes Verhalten:

Nr.	Acidalbuminlösung	Neutrales Phosphat	Saures Phosphat	
1	5 C.-C.	0,5	0,4	klar
2	5	0,5	0,5	Trübung
3	5	0,5	0,6	die Trübung nimmt zu
4	5	0,5	0,7	flockige Fällung

Bei Zusatz von 1 C.-C. neutralen Phosphates.

Nr.	Acidalbuminlösung	Neutrales Phosphat	Saures Phosphat	
1	5 C.-C.	1 C.-C.	0,9	klar
2	5	1	1	Trübung
3	5	1	1,1	stärkere Trübung
4	5	1	1,2	flockige Fällung

Auch in diesen beiden Fällen tritt Beginn der Fällung ein, wenn das saure Phosphat in zehn Mal so grosser Quantität vorhanden ist als das neutrale. Lösung ist noch vorhanden im ersteren Falle bei einem Verhältnisse des neutralen zum sauren Phosphate von 1 zu 8, im 2. Falle von 1 zu 9, also wie es bereits früher gefunden wurde.

Diese Versuche ergaben also, dass sich das Acidalbumin in alkalischer Lösung bei Gegenwart von neutralem Phosphate gegen Säuren genau so verhält, wie das Albuminat. Unter diesen Umständen braucht man zur Fällung auch des Acidalbumins mehr Säure, als bei Abwesenheit des neutralen Phosphates. Wie eine alkalische phosphathaltige Lösung von Albuminat kann auch eine solche Acidalbuminlösung bis zum Auftreten der sauern Reaction mit Säure versetzt werden, ohne dass Fällung eintritt. An der Grenze der Fällbarkeit reagiren die noch klaren Lösungen der beiden Eiweisskörper amphoter und enthalten dann auf 1 Mol. neutrales Phosphat (M_2HPO_4) 9 Mol. saures Phosphat (MH_2PO_4). Erst wenn dieses Verhältniss nach der Seite des sauren Phosphates hin überschritten, der Lösung mehr Säure oder saures Phosphat zugesetzt wird, tritt Fällung ein. Wenn diese vollständig ist, reagiren die Flüssigkeiten nur noch äusserst schwach alkalisch, aber stark sauer, und wenn die Eiweisskörper durch weiteren Säurezusatz gerade wieder in Lösung gebracht sind, besitzen die Lösungen nur noch saure Reaction.

Hat man eine alkalische Albuminat- oder Acidalbuminlösung, gleichgültig ob neutrales Phosphat zugegen war oder nicht, mit so viel Säure versetzt, dass der Eiweisskörper nur eben wieder in Lösung gegangen ist, so entsteht in diesen Lösungen beim Kochen ein flockiger Niederschlag, während die Lösungen, welche mehr Säure enthalten, wenn auch nur sehr wenig mehr, beim Kochen klar bleiben. Dieses eigenthümliche Verhalten einer sauren Albuminatlösung, welches von Lieberkühn aufgefunden wurde, gilt also in gleicher Weise auch für das Acidalbumin und für beide Eiweisskörper auch bei Gegenwart von Phosphat.

Aus den angeführten Thatsachen erklärt sich auch der scheinbare Widerspruch, auf den zu Anfang dieser Arbeit hingewiesen wurde, die Angabe von Hoppe nämlich, dass Acidalbumin aus salzsaurer Lösung durch neutrales Phosphat gefällt werde, und die von Eichwald, der Syntonin in neutralem Phosphate sich lösen lässt. Es wird nämlich Lösung eintreten, wenn die Menge des neutralen Phosphates dem Mol. nach gleich ist einem Neuntel der Menge des sauren Phosphates, oder noch grösser ist, und es wird Fällung entstehen, wenn diese Menge kleiner ist als ein Neuntel der Menge des sauren Phosphates.

Es sei hier noch bemerkt, dass die Gültigkeit des Zahlenverhältnisses zwischen den Molekülen des neutralen und sauren Phosphates nur für das aus Eialbumin dargestellte salzfreie Albuminat u. Acidalbumin in Anspruch genommen wird. Andere Albuminate und Acidalbumine wurden in dieser Hinsicht nicht geprüft.

Ferner sei noch erwähnt, dass ähnliche Versuche auch mit Lösungen von Acidalbumin in Säure, sowie in neutralem Phosphat angestellt wurden, welche ganz zu denselben Resultaten führten, deren ausführliche Darlegung nur darum unterlassen wird, um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber ein sehr einfaches Verfahren, Blut in verschiedenen Flüssigkeiten, auf Geweben und dergl. nachzuweisen, von Rud. Böttger. Eine von Almen empfohlene Methode des Nachweises von Blut, besonders im Urin, zeichnet sich durch grosse Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung aus. Diese, besonders für Aerzte und klinische Zwecke sich eignende Methode besteht darin, dass man in einem Reagensglase einige Cubikcentimeter Quajaktinctur mit dem gleichen Volum Terpentinöl mischt und dann ein wenig von dem zu untersuchenden Urine zusetzt. Ist Blut, selbst nur Spuren davon in dem Urine enthalten, so entsteht augenblicklich eine mehr oder weniger intensiv blaue, oft fast indigoblaue Färbung des sich hierbei ausscheidenden Quajakharzes, während bei normalem oder eiweiss-, resp. eiterhaltigem Urine diese Blaufärbung nicht eintritt. Handelt es sich darum, Blutflecke auf Geweben, Holz und dergl. nachzuweisen, so

verfährt man nach den Erfahrungen des Vfs. auf folgende Weise: Man bereitet sich zunächst aus 5 Grm. Guajakharz und 100 C.-C. absolutem Alkohol eine klare filtrirte Lösung. Hiervon mischt man in einem Reagensglase ca. 5 C.-C. mit dem gleichen Vol. rectificirten Terpentinöles. Fügt man nun den mit schwacher Essigsäure in der Wärme behandelten, resp. aufgelösten, wenn auch noch so kleinen Fleck auf Leinwand, Holz etc. hinzu, so giebt sich bei Vorhandensein von Blut dies augenblicklich durch eine intensive Blaufärbung zu erkennen. (Jahresber. des phys. Vereins zu Frankf. a. M. 1873/74. 121.)

Der Chinin-Verbrauch im Oriente, von K. Landerer. Wenn auch Griechenland nicht zu denjenigen Staaten gehört, wo die Wechselfieber epidemisch auftreten, indem von Jahr zu Jahr mehrere Sümpfe, die Hauptursache derselben, ausgetrocknet und in fruchtbare Felder verwandelt wurden, so werden doch noch immer jedes Jahr Tausende von Menschen, besonders von der ärmeren Classe, vom Wechselfieber befallen, welches gewöhnlich Monate lang anhält, wenn nicht grosse Dosen Chinin gegeben werden. Man schätzt den jährlichen Verbrauch an schwefelsaurem Chinin in Griechenland, incl. den Ionischen Inseln, auf 20—25 Tausend Gramm, und denjenigen für den Orient: Kleinasien, Thessalien, Epirus, Macedonien, Konstantinopel sogar auf 500000 Kilos. (N. Rep. Pharm. **25**. 183.)

Technische Notizen.

Russlands Montanproduction.

	1871		1872		1873	
	Pud.	Pfd.	Pud.	Pfd.	Pud.	Pfd.
Gold	2399	37	2330	30	2124	27
Platina	125	6	92	39	86	9
Silber	828	30	752	5	606	21
Blei	97963	—	74662	—	57606	—
Kupfer	260007	—	227375	—	223282	—
Zink	166581	—	188144	—	206037	—
Gusseisen	21932982	—	24374956	—	23464307	—
Stabeisen	45386476	—	16368476	—	15585387	—
Stahl	442247	—	311727	—	546033	—
Gusseisen-fabrikate	1933099	—	2036300	—	2451060	—

(Oberschles. Ztschr.; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 179.)

Bleihaltige Zinnfolie. Es ist bereits oft und von verschiedenen Seiten auf die Gefahr aufmerksam gemacht, welche durch einen Bleigehalt der Zinnfolie für die Gesundheit entstehen kann, da dieselbe vorzugsweise zum Verpacken von Nahrungsmitteln dient. Die folgenden Analysen werden jedoch den Beweis liefern, dass die Verwendung von bleihaltiger Folie durchaus nicht abgenommen hat.

	I	II	III	IV	V
Zinn	96,53	85,24	98,46	97,25	71,20
Blei	3,10	14,06	1,50	2,43	28,09
Kupfer	0,21	0,60	Spur	0,14	0,61
	99,84	99,90	99,96	99,82	99,90

	VI	VII	VIII	IX	X
Zinn	58,42	91,90	40,62	—	1,90
Blei	41,01	7,52	58,00	98,64	95,41
Kupfer	0,36	0,40	1,31	1,24	2,72
	99,79	99,82	99,93	99,88	100,03

I, II und III dienten zum Verpacken von Chocolade,
IV, V, VI, VII „ „ „ Käse,
VIII, IX, X „ „ „ „ Thee.

Die Folien IX und X sind natürlich nichts anderes als unreine Bleifolien. (Ind.-Bl. **13**. 158.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 25. **Chemisches** 21. Juni 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat, von Isidor Soyka. (Schluss.) — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Colley, Experimentelle Untersuchung eines Falles der *Arbeitsleistung.* (Pogg. Ann. **157.** 370.)

W. Holtz, Berichtigung betreffend die angebliche Vorzüglichkeit des Ebonits an Stelle des Glases bei *Influenzmaschinen.* (Pogg. Ann. **157.** 486.)

C. Bender, Neue constructive Bestimmung von Bild- u. Gegenstandsweiten bei *sphärischen Linsen.* (Pogg. Ann. **157.** 483.)

O. Chwolson, Notiz zur Theorie der *Interferenzerscheinungen.* (Pogg. Ann. **157.** 457.)

2. Allgemeine Chemie.

W. Ackroyd, *Metachromismus.* Mit diesem Namen bezeichnet Vf. die Farbenveränderungen, welche gewisse neutrale Salze beim Erhitzen erleiden und er glaubt dieselben in zwei Classen scheiden zu können, nämlich in solche, die, wie Zinkoxyd, farblos sind u. beim Erhitzen gelb werden, und in solche, welche, wie Kupferborat, von einer Farbe des Spectrums zur nächstfolgenden sich ändern. In allen Fällen wären diese Farbenänderungen atomistischer oder molecularer Bewegung zuzuschreiben, und sorgfältige Betrachtung aller hierauf bezüglichen Erscheinungen veranlasst den Vf. die Behauptung auszusprechen, dass eine Aenderung von höher zu minder brechbarer Farbe Ausdehnung, und umgekehrt Zusammenziehung andeute. (Chem. N. **33.** 60; Ber. Chem. Ges. **9.** 281.)

4. Organische Chemie.

J. H. Gladstone und **Alfr. Tribe,** Ueber die *Zersetzung von Alkohol* und dessen Homologen *durch die vereinigte Wirkung des Aluminiums und seiner Halogenverbindungen.* (Journ. Chem. Soc. [2] **14.** 158; C.-Bl. 1876. 68.)

G. Johnston, Ueber die *Zersetzung von Stearinsäure* durch Destillation unter Druck. (Journ. Chem. Soc. [2] **14.** 8; C.-Bl. 1876. 51.)

O. Lietzenmayer, Zur *Darstellung des Glykols.* Vf. hat die von Demole u. von Zeller und Hüfner angegebenen Methoden zur Darstellung des Glykols geprüft, wobei sich Folgendes ergab. Als er nach Demole 195 Grm. Aethylenbromid, 102 Grm. krystallisirtes Kaliumacetat (gleiche Moleküle) und 200 Grm. Alkohol von 92° (Tralles) im Wasserbade am Rückflusskühler 18 Stunden lang gekocht hatte, war eine beträchtliche Menge Bromkalium entstanden; das Destillat enthielt nur Essigsäure, eine reichliche Menge von Glykolmonoacetat, unzersetztes Aethylenbromid u. etwas Essigäther, aber keinen Glykol. Ebenso wenig gelang es ihm Glykol zu erhalten, als er einen Alkohol von 92 Gewichtsprocenten anwendete. Dagegen gab die Zeller-Hüfner'sche Methode ein günstigeres Resultat. Das Gelingen der Reaction hängt aber wesentlich von dem richtigen Wasserzusatze ab. Die beste Ausbeute wurde erhalten, als man 50 Grm. reines Aethylenbromid mit 40 Grm.

Kaliumcarbonat und 160 Grm. Wasser 18 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhielt, wobei gegen 8 Grm. reiner Glykol (Siedep. 194—195°) gewonnen wurden. Der Theorie nach sollte freilich $^1/_3$ des angewendeten Aethylenbromides erwartet werden; bedenkt man aber, dass ein nicht unbeträchtlicher Verlust theils durch das lange Kochen, theils durch die Destillation selbst unvermeidlich ist, was sich namentlich bei kleinen Mengen geltend machen muss, so ist die Ausbeute immerhin als eine befriedigende zu bezeichnen. Entwickelung von Kohlensäure konnte bei dieser Methode nicht beobachtet werden. (Ann. Chem. **180**. 282.)

E. Bourgoin, Untersuchung über die *Bernsteinsäurereihe*. Die Bernsteinsäure wurde zuerst durch Destillation des Bernsteines gewonnen und später in verschiedenen Gewächsen aufgefunden; Pasteur hat ihre Gegenwart im Weine und unter den Producten der alkoholischen Gährung nachgewiesen. Auf künstlichem Wege wurde sie zuerst durch Oxydation der fetten Körper und des Wallraths erhalten, d. h. durch Zersetzung complicirterer Verbindungen. Pirla und Dessaignes haben dann die einfachen Relationen zwischen der Bernsteinsäure und den organischen Körpern, welche dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, dargethan; sie haben die Bernsteinsäure sowohl durch Oxydation von Buttersäure mittels Salpetersäure als auch durch Reduction von äpfelsaurem Kalk und Asparagin dargestellt. Hiernach steht die Bernsteinsäure in Beziehung einerseits zur Buttersäure und andererseits zur Aepfelsäure, einer der verbreitetsten Säuren im Pflanzenreiche. Durch die Arbeiten von Dessaignes, Schmitt und Kekulé sind diese Beziehungen noch verallgemeinert worden, indem diese Chemiker zeigten, dass man durch die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure nach Belieben Weinsäure in Aepfelsäure u. Aepfelsäure in Bernsteins. umwandeln kann. Diese drei Säuren unterscheiden sich von einander nur durch einen zunehmenden Gehalt an Sauerstoff. Endlich hat Berthelot durch eine noch energischere Einwirkung desselben Reductionsmittels Bernsteinsäure in Buttersäure umgewandelt. Nach einer anderen Richtung hin gelang es Perkin und Duppa im J. 1860 Aepfelsäure u. Weinsäure aus den Bromderivaten der Benzoësäure darzustellen, und die Synthese der ersteren ist demnach auf die der letzteren zurückgeführt, welche ihrerseits durch Maxwell Simpson aus Aethylen und dessen Cyanderivat realisirt wurde.

Bourgoin hat nun im Laufe der letzten Jahre die Bedingungen studirt, unter welchen die Bernsteinsäure in Maleïnsäure übergeht, welche ihrerseits durch Deshydratation der Aepfelsäure entsteht. Hierbei fand er zwei neue Säuren: die Oxymaleïnsäure und Dioxymaleïnsäure und andere Verbindungen, welche bereits früher beschrieben sind (vergl. C.-Bl. 1873. 227. 466. 499. 580; 1874. 323. 596. 787). (C. r. **82**. 723.)

C. Böttinger, Ueber *Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure*. Eine solche von der Zusammensetzung $C_3H_4SO_2$ erhielt man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirtes salpetersaures Silberoxyd u. eine andere von der Formel $C_6H_8SO_5 = C_3H_4O_2 + C_3H_4O_3S$ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf freie Brenztraubensäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 404.)

P. Hepp, Ueber *Trinitrobenzol*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 402.)

Griessmayer, Ueber die *Umwandlung stärkemehlhaltiger Substanzen in Zucker*. Vf. giebt einen Bericht über die Arbeiten von Bondonneau (S. 6 und 103) und Petit (S. 83), erinnert dann an seine früheren Arbeiten über denselben Gegenstand (C.-Bl. 1871. 636) und erwähnt, dass er bisher geneigt gewesen sei, den Umwandlungsprocess, ausgehend von einem Stärkemolekül $= C_{18}H_{30}O_{15}$ in folgender Weise aufzufassen. Der erste Angriff der Diastase auf die Stärke besteht in einer Isomerisung, aus der unlöslichen wird lösliche Stärke (= Dextrin α). Nun aber tritt Spaltung ein, aus der löslichen Stärke entsteht Dextrin (= Dextrin β):

$$\underset{\text{Lösliche Stärke}}{C_{18}H_{30}O_{15}} = 3\underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

Das Dextrin nimmt nun Wasser auf und wird dadurch zu zwei Dritteln Maltose:

$$3C_6H_{10}O_5 + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

Dieser Process wird wohl theilweise gleich im status nascendi verlaufen;

$$C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5.$$

Bei längerer Einwirkung der Diastase wirken dann 2 Mol. Dextrin in der Art aufeinander ein, dass sie unter Wasseraufnahme ebenfalls in Maltose übergehen:

$$2C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Diese bisherige Anschauung wird aber nunmehr durch die Entdeckungen Bondonneau's und Petit's mit Rücksicht auf die dritte Gleichung alterirt. Die neuen Körper der soeben genannten Autoren gleichen sich nämlich in allen Stücken, nur ist es schwer begreiflich, wie Petit's Zucker durch Schwefelsäure nicht in Glykose umgewandelt werden sollte. Man wäre dann genöthigt, einen Körper wie das Manniton ($C_6H_{12}O_5$) anzunehmen, dessen Ent-

stehung ohne gleichzeitige Sauerstoffausscheidung wohl nicht denkbar wäre.* Viel plausibler erscheint die Annahme Bondonneau's, dass sein Dextrin γ eine Art Glykosan sei. Hiernach wäre die dritte Gleichung dahin zu berichtigen, dass dieselbe nur für einen Theil des Dextrins (Dextrin β oder II) zu gelten hat, während eine andere, wie es scheint, sehr variable Portion dadurch erzeugt wird, dass ein Theil der löslichen Stärke ohne Wasseraufnahme sich in folgender Weise zerlegt:

$$\underset{\text{Glykosan}}{C_{18}H_{30}O_{15}} = \underset{\text{Dextrin.}}{C_{12}H_{20}O_{10}} + C_6H_{10}O_5$$

Uebrigens giebt bereits Musculus an, dass im Dextrin des Handels Glykosan enthalten sei. (Pol. Journ. **220**. 75.)

Th. M. Morgan, Ueber *Aethylphenylacetylen.* (Journ. Chem. Soc. [2] **14**. 162; C.-Bl. 1876. 54.)

K. Reimer, Ueber eine *neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde.* Mischt man Phenol und Chloroform mit einem Ueberschusse von Alkalilauge (man wendet auf je 1 Mol. Phenol und Chloroform am besten 4 Mol. Natriumhydrat an), so tritt beim Schütteln nach einiger Zeit, rascher bei gelindem Erwärmen, eine heftige Reaction ein, welche man durch Abkühlen mässigen muss. Man steigert schliesslich die Temperatur, um die Reaction zu Ende zu führen und destillirt danach das unzersetzte Chloroform ab. Setzt man nun eine starke Säure hinzu, so scheidet sich ein Oel aus, welches deutlich den Geruch der salicyligen Säure zeigt und welches mit Wasserdämpfen leicht übergeht. Das auf letztere Weise gereinigte Product giebt mit saurem schwefligs. Natrium eine schwer lösliche krystallisirbare Verbindung und kann so vom anhaftenden unveränderten Phenole befreit werden. Aus der Natriumhydrosulphitverbindung scheidet verdünnte Schwefelsäure ein Oel ab, welches nach dem Trocknen genau bei dem Siedepunkte des Salicylaldehydes destillirt. Dasselbe wurde durch die Elementaranalyse, sowie durch das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid (violette Färbung) und Natriumhydrat (gelbe Färbung) unzweifelhaft als salicylige Säure erkannt. Die im Vorstehenden beschriebene Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_6H_5ONa + 3\,NaHO + CHCl_3 = C_7H_5O_2Na + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Versuche mit anderen Phenolen haben ergeben, dass die obige Reaction eine allgemeinere ist; aus Kresol erhält man z. B. unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls einen Aldehyd, mit dessen Reindarstellung Vf. zur Zeit noch beschäftigt ist. Dadurch ist aber auch die Frage aufgeworfen, ob vierfach und zweifach halogen substituirte Methane (CCl_4 u. CH_2Cl_2, resp. CH_2Br_2 oder CH_2J_2) in analoger Weise wie Chloroform wirken. Der bei der grossen Anzahl bekannter Phenole sich zur Bearbeitung darbietende Stoff ist ein sehr bedeutender. (Ber. Chem. Ges. **9**. 423.)

W. Michler, Zur *Synthese organischer Säuren mittels Chlorkohlenoxyd:* Darstellung der *Dimethylamidobenzoësäure* durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin. Die Säure erwies sich als identisch mit der aus Paramidobenzoësäure dargestellten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 400.)

D. Huizinga, Zur *Darstellung des dialysirten Eiweisses.* Vf. beschreibt eine neue Vorrichtung für dialytische Versuche. Man schneidet aus einer Hartgummiplatte von 5 Mmtr. Dicke oblonge Rahmen von ca. 1 Cmtr. Breite und beklebt diese auf beiden Seiten mit Pergamentpapier (mit Ausnahme des oberen Randes). Zur Befestigung dient sogen. Chromatleim, welcher durch Einwirkung des Tageslichtes unlöslich wird (10 Grm. Gelatine, 50 Wasser, 0,5 Grm. Kaliumdichromat). Man erhält so sehr flache Behälter (Cuvetten), die oben offen sind. Nach der Anfertigung wird der Apparat einige Stunden dem Tageslichte ausgesetzt, dann durch Eingiessen von Wasser auf seine Dichtigkeit geprüft u. schliesslich durch Einlegen in Wasser das überschüssige chromsaure Kali entfernt. Will man den Apparat zur Dialyse brauchen, so giesst man die Auflösung oder die sonst zu dialysirende Flüssigkeit hinein und hängt den Apparat frei im Wasser auf. Eine weitere Verbesserung des Vfs. besteht darin, dass er einen continuirlichen Wasserstrom durch das äussere Gefäss leitet und zwar mit Hülfe einer selbstthätigen, im Originale nachzusehenden Hebervorrichtung. Eiweisslösungen, in diesem Apparate dialysirt, zeigten nach Verlauf von 48 Std. die Eigenschaften der Schmidt'schen salzfreien Eiweisslösungen, allein sie waren nicht vollständig aschefrei; das Albumin hinterliess 0,35—0,58 p. c. in Wasser unlösliche Asche. Bei Zusatz sehr verdünnter Essigsäure erlangte diese Eiweisslösung ihre Coagulirbarkeit durch Erhitzung wieder. Die Grösse des hierzu erforderten Zusatzes steht in keinem directen Verhältnisse zur Menge des Eiweiss. Zusatz von mehr Essigsäure hebt die Coagulirbarkeit durch Erhitzen wieder auf. Das durch Dialyse gereinigte Eiweiss zeigt einen deut-

* Z. B. in folgender Weise:

$$7\,C_6H_{10}O_5 + 5\,H_2O - 3\,O = 2\,C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,C_6H_{12}O_6.$$

lich süssen Geschmack. Vf. empfiehlt schliesslich Chromatleim mit Glycerinzusatz zum *Einschliessen mikroskopischer Präparate* (10 Grm. Gelatine, 100 Wasser, 10 C.-C. Glycerin, 1 Grm. Kalidichromat). (Pflüger's Arch. 11. 393; Med.-C.-Bl. 14. 265.)

A. Winogradoff, Ueber Darstellung und Eigenschaften *salzfreier Eiweisslösungen*. Vf. benutzte ebenfalls wie Huizinga (s. vor. Mitth.) strömendes Wasser im Diffusionsapparate. Auch bei diesen Versuchen zeigten die durch Dialyse gereinigten Eiweisslösungen das von Schmidt angegebene Verhalten, aber sie waren nicht aschenfrei. Durch Essigsäurezusatz und Erhitzen zum Kochen konnte sämmtliches Albumin aus der Lösung abgeschieden werden. Auch im besten Falle betrug der Aschengehalt, auf trocknes Albumin bezogen, immer noch 1,32—1,29—0,81 p. c., Werthe, die allerdings etwas höher sind, als die von Huizinga. Der Aschengehalt ist stets einerseits im Coagulum, andererseits im Filtrate desselben bestimmt, natürlich decken sich diese Bestimmungen nicht vollständig mit den Bezeichnungen „lösliche" und „unlösliche" Salze, da auch sog. unlösliche Salze beim Coaguliren von Eiweiss ins Filtrat übergehen. Regelmässig diffundirt ein beträchtlicher Theil des Eiweiss; in einem Falle sogar $^3/_4$ desselben, so dass nur $^1/_4$ in der inneren Zelle blieb. Das angewendete Papier war meistens das von Schmidt eingeführte uneigentlich Pergamentpapier benannte. Gewöhnliches deutsches Pergamentpapier zeigte sich ebenso wirksam. (Pflüger's Arch. 11. 605; Med.-C.-Bl. 14. 266.)

G. A. Beckett und **C. R. A. Wright**, Ueber *Narcotin*, *Cotarnin* und *Hydrocotarnin*. (Journ. Chem. Soc. [2] 14. 164; C.-Bl. 1876. 149.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. C. Wittstein, *Analyse der Asche der Euphorbia amygdaloides und der Herniaria glabra* von verschiedenen Standorten.

	I. Euphorbia amygd.		II. Herniaria glabra	
	a. von Kieselboden	b. von einem anderen Kieselb.	a. von Kieselboden	b. von Dolomitboden
Aschengehalt der lufttrocknen Substanz	5,936 p. c.	4,850 p. c.	7,132 p. c.	6,622 p. c.
Kali	33,441	15,362	24,380	6,680
Natron	1,443	0,298	4,110	3,860
Natrium (mit Chlor verb.)	1,555	0,540	1,702	0,691
Kalk	15,121	33,135	14,349	30,400
Magnesia	4,370	4,796	6,300	14,839
Thonerde	1,057	1,325	1,321	1,755
Eisenoxyd	0,413	0,656	1,038	0,430
Manganoxyduloxyd	0,344	Spur	—	—
Chlor	1,781	0,833	2,624	1,066
Schwefelsäure	7,135	3,733	1,717	1,746
Phosphorsäure	5,414	4,474	9,729	8,421
Kieselsäure	12,093	8,684	14,445	6,367
Kohlensäure	15,832	25,970	17,694	21,505
Sa.	99,599 p. c.	99,806 p. c.	99,409 p. c.	99,760 p. c.

(Arch. Pharm. [3] 8. 341.)

O. Neubauer, Ueber die *gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure*. 3. Abhandl. (vergl. 1875. 105. 504.) Diese Arbeit ist namentlich aus dem Grunde angestellt, um durch eine Reihe mit Most und Würze vergleichend ausgeführter Versuche zu zeigen, dass Flück im Unrechte war, wenn er in seiner Schrift: „Benzoësäure, Carbolsäure, Salicylsäure etc." die Resultate der von dem Vf. mit Weinmost angestellten Untersuchungen als unrichtig hinzustellen suchte. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 331.)

C. Liman, Einfache Methode, das *Kohlenoxydhämoglobin in Sauerstoffhämoglobin zu verwandeln*. Bekanntlich ist es Eulenberg und Donders gelungen, durch anhaltendes Hindurchleiten von Sauerstoff bezw. atmosphärischer Luft durch kohlenoxydhaltiges Blut, das Kohlenoxydhämoglobin wieder in Sauerstoffhämoglobin zu verwandeln durch Verdrängung des Kohlenoxyds, was durch blosses Schütteln des Blutes in einem Reagenzglase nicht gelang. Es ist anzunehmen, dass der Grund dieses Misslingens darin liegt, dass auf diese Weise das Blut mit einem abgeschlossenen Quantum Luft in Berührung kommt, u. dessen Sauerstoffgehalt nicht hinreicht, das vorhandene Kohlenoxyd zu eliminiren, so dass ein so behandeltes Blut seine durch das Kohlenoxydhämoglobin bedingten spectroskopischen Eigenschaften behält. Vf. hat Blut, welches von einem in Kohlendunst gestorbenen Menschen entnommen war, und welches auch bei Zusetzung von Schwefelammonium die beiden Streifen von D und E zeigte, während normales Blut reducirt wurde, folgendermaassen behandelt. In einem Reagenzglase wurde das Blut zur spectroskopischen Untersuchung hin-

reichend mit Wasser verdünnt, geschüttelt, alsdann in ein anderes Reagenzglas übergegossen, wieder geschüttelt u. s. f., etwa eine halbe Stunde lang, u. nunmehr nach Zusatz von Schwefelammonium spectroskopisch untersucht. Jetzt zeigte sich, dass dieses Blut sich verhielt, wie normales Blut: Es zeigte sich zwischen D und E des Spectrums der Streif des reducirten Sauerstoffhämoglobins. Es erklärt sich hieraus, dass in dem Blute solcher Menschen, welche, aus der Kohlenoxydatmosphäre befreit, durch die Einwirkung des Kohlenoxyds an Hirnaffection (Coma) zu Grunde gehen, das Kohlenoxyd spectroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist, während in allen Leichen von Menschen, welche in der Kohlenoxydatmosphäre starben, das Kohlenoxyd stets nachweisbar ist. Es erklärt sich durch die Thatsache des allmäligen Verdrängtwerdens des Kohlenoxyds gleichzeitig der Process der Wiederbelebung. (Med. C.-Bl. 14. 353.)

Tollet, Ueber die Grundsätze, welche bei der *Errichtung öffentlicher Gebäude* (Kasernen, Krankenhäuser etc.) in hygieinischer Beziehung maassgebend sein müssen. (C. r. 82. 447.)

H. Endemann, *Parakresotylsäure, Carbolsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel.* Um die Wirkungsfähigkeit von Desinfectionsmitteln zu bestimmen, wendet Vf. eine Methode an, welche auf die Beobachtung gegründet ist, dass Bakterien u. andere Fäulnisserreger durch verdampfendes Wasser mitgerissen werden, und wenn dieselben sich im fortpflanzungsfähigen Zustande befinden, sich entwickeln, wenn sie in ein Medium gelangen, welches ihr Wachsthum befördert. Als solches Medium wandte Vf. Cohn'sche Lösung an, die in einem Liter ungefähr 10 Grm. weins. Ammoniak, 1 Grm. phosphors. Kali und etwas phosphors. Kalk enthält. Wird Luft durch faulende Stoffe und dann durch eine solche Lösung geleitet, so wird die letztere bald trübe und mit dem Verschwinden der sauren Reaction vervielfältigen sich die Fäulnisserreger rasch. Nach 24stündiger Aspiration und weiterem 24stündigen Stehenlassen zeigt sich die Flüssigkeit gefüllt mit Bakterien, Spirillen und Mikrococcen. Diese derart in Gährung gebrachte Flüssigkeit ist zugleich geeignet, die Wirkungsfähigkeit von Desinfectionsmitteln auf Fäulnisserreger zu studiren. Der Apparat, in dem dies geschieht, hat folgeude Einrichtung: Ein Reinigungsapparat, worin die Luft, welche den Apparat durchstreicht, von fremden Organismen gereinigt wird, durch Filtriren durch Baumwolle und concentrirte Schwefelsäure, ist das erste Erforderniss. Von hier passirt die Luft die faulige Flüssigkeit, gemengt mit Desinfectionsmitteln u. von hier durch eine reine Cohn'sche Lösung. Haben die Desinfectionsmittel ihre Schuldigkeit gethan, so bleibt die Cohn'sche Lösung klar. Ist dagegen die Desinfection unvollkommen, so wird dieselbe bald trübe und zeigt dann unter dem Mikroskope lebende Bakterien etc. Vergleichende Versuche ergaben nun, dass, um eine vollständige Desinfection zu erreichen, unter den gegebenen Umständen folgende Minimalmengen von Desinfectionsmitteln enthalten sein müssen: Parakresotylsäure 1 Thl. in 516 Thln., Carbolsäure 1 Thl. in 278 Thln., Salicylsäure 1 Thl. in 200 Thln. Für die Salicylsäure ist anzugeben, dass die hier angegebene Proportion ungünstig ausfallen musste: erstens ist die faulende Flüssigkeit alkalisch und salicyls. Salze sind keine Desinfectionsmittel. Dann aber scheint Salicylsäure selbst in ihrer Wirkung einzubüssen, wenn sie in einer Lösung mit Salzen, neutralen wie schwach sauren, zusammenkommt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 12. 260.)

H. Hager, Ueber *Ricinusöl*, sein Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel und seine Scheidung von anderen fetten Oelen. Vor einiger Zeit fand Vf. in einem pharmaceut. Journ. die Mittheilung, dass Ricinusöl in Benzin unlöslich sei. Obwohl er das eigenthümliche Verhalten dieses Oeles zu Petroläther und Benzin bereits vor 8 Jahren in der pharm. Centralb. und später in seinen „Untersuchungen" 1871. 2. 280 und 516 erwähnt hat, wurde er doch durch die obige Mittheilung u. dann durch die a. a. O. S. 516 gemachte Bemerkung „mit Petroläther oder Benzin gemischt bildet es in der Ruhe zwei bis drei verschieden specifisch schwere Flüssigkeitsschichten, indem es in diesen Kohlenwasserstoffen nur zum Theil löslich ist", veranlasst, den Gegenstand nochmals einer Prüfung zu unterwerfen. Wenn man 1 Vol. Ricinusöl mit 2 Vol. Petroläther, Petrolbenzin, Steinkohlenbenzol heftig durchschüttelt und mischt u. dann bei Seite stellt, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die Mischung zwei Schichten bildend und das Vol. der schweren Ricinusschicht bei circa 16° C. annähernd auf 1,6, bei circa 10° C. auf 1,75 Vol. herangewachsen. Das Ricinusöl löst einerseits je nach der umgebenden Temperatur eine gewisse Menge des flüssigen Kohlenwasserstoffes, dieser aber auch immer einen geringen Antheil (circa $^1/_{30}$) des Ricinusöles. Dieses Verhalten ist besonders geeignet, die Güte und Reinheit des Ricinusöles erkennen zu lassen. Man würde also sagen: Wird 1 Vol. Ricinusöl mit 2 Vol. Petroläther oder Benzin durch Schütteln gemischt, und in einigen Stunden der Ruhe zeigt sich dann die Ricinusölschicht auf mindestens 1,5 Vol. herangewaschen, so ist das Ricinusöl rein und von normaler Beschaffenheit.

Ist das Ricinusöl mit irgend einem anderen fetten Oele verfälscht, so treten andere Resultate hervor; entweder das Ricinusöl wird (bei mittlerer Temperatur) vollständig gelöst oder die sich abscheidende schwere Schicht beträgt weniger als 1,5 Vol. Ist der Gehalt an fremdem Oel nur ein geringer, z. B. 10 p. c., so ist das abgeschiedene Vol. = 1,0—1,2, bei

circa 25 p. c. ungefähr = 0,4. Die Art des fremden Oeles ist jedoch hier von Einfluss, so dass aus dem Umfange der Verminderung der abgeschiedenen Volumschicht nicht das Maass der Verfälschung berechnet werden kann. Die oben bemerkte Scheidung in drei Schichten kann nur auf eine Durchschüttelung der auf circa 40° C. erwärmten Flüssigkeiten zurükgeführt werden, wenigstens konnte Vf. dieselbe nur auf diesem Wege wieder reproduciren. Einer Dreischichtung übrigens begegnen wir auch in der Behandlung eines verfälschten Ricinusöles mit Weingeist.

Pharmacopoea Germanica und Austriaca sagen, dass das Ricinusöl in jedweder Menge Weingeist löslich sei. Diese Angabe beruht auf einem Irrthume, welcher in ihrer Anwendung bei Revisionen der Apotheken unangenehme Differenzen herbeiführen kann. Unter Weingeist versteht die eine wie die andere Pharmakopöe den 90proc. u. ein solcher Weingeist ist nur in einer Wärme von circa 26° C. in allen Verhältnissen mit dem Ricinusöl klar mischbar. Gleiche Volume Ricinusöl und Weingeist von erwähnter Stärke bei 25° C. gemischt ergaben eine klare Flüssigkeit, welche sich jedoch bei 20° C. weisslich trübte und in der Ruhe bei 16° C. sich in zwei Schichten lagerte, von denen die leichtere weingeistige vom ganzen Volum $^3/_{10}$ ausmachte. Also auch hier finden wir dasselbe Verhalten des Ricinusöles gegen Weingeist wie gegen die flüssigen Kohlenwasserstoffe. Das Ricinusöl löst ein gewisses Quantum des Weingeistes auf. Verschiedene Ricinusöle erforderten bei 15—18° C. Temperatur ein 3-, 4- und 4,5faches Vol. Weingeist zur klaren Lösung, dagegen liessen sie sich mit 95proc. Weingeist in allen Verhältnissen mischen. Es ist also richtiger, wenn eine Pharmakopöe fordert, dass das Ricinusöl bei mittlerer Temperatnr mit 5 Volumen Weingeist von 90 p. c. eine klare Lösung geben müsse. Es ist dies auch völlig genügend, denn ein mit einem fremden fetten Oele gemischtes Ricinusöl giebt auch mit einer 10—20fachen Volummenge eines 90proc. Weingeistes bei mittlerer Temperatur keine klare Lösung, eine Verfälschung ist also leicht zu entdecken.

Die oben bemerkte Scheidung einer in der Wärme bewirkten Mischung von Ricinusöl und Weingeist in drei Schichten erklärt sich daraus, dass bei der Abkühlung der stearinreiche und schwerere Theil des Oeles zunächst ausscheidet und sich am Boden lagert, dann folgt der leichtere und leichtlöslichere oleïnreichere Theil des Oeles, welchen der Weingeist bei geringerer Temperatur nicht in Lösung erhalten kann. Nichtsdestoweniger hält jede dieser Schichten eine gewisse Menge des Weingeistes in Lösung. Ein mit fremdem Oele verfälschtes Ricinusöl mit einem doppelten Vol. Weingeist bei circa 30° C. durchschüttelt scheidet sich beim Erkalten und in der Ruhe ebenfalls in drei Schichten, von welchen die untere Schicht gewöhnlich das fremde Oel ist. Nun ist bekanntlich das Ricinusöl unter den fetten Oelen das specifisch schwerste, es müsste sich also unter der Schicht des fremden Oeles ansammeln. Hier tritt nun eben die Eigenthümlichkeit des Ricinusöles ein, ein gewisses Quantum Weingeist in Lösung aufzunehmen und damit eine specifisch leichtere Flüssigkeit zu bilden. Dieser günstige Umstand macht es möglich, das Vol. des Oeles, womit das Ricinusöl verfälscht ist, ziemlich genau bestimmen zu können. Dass der Ricinusöl in Lösung haltende 90proc. Weingeist etwa mehr des fremden Oeles löst, als er im reinen Zustande vermag, scheint nicht stattzufinden. Die Trennung des Ricinusöles von dem fremden fetten Oele geschieht einfach durch Ausschüttelung mit 90proc. Weingeist bei einer Temperatur von 25—30° C. (Pharm. C.-H. **17**. 49. 65.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, Ueber Jones' und Walsh' Verfahren zur *Sulphatfabrication*. Der Ofen besteht aus einer kreisförmigen Schale, 4,27 Mtr. weit, mit flachem Boden u. aufstehendem Rande, welche auf massivem Mauerwerke ruht und ausschliesslich von oben durch ein Coaksfeuer erhitzt wird. In der Mitte der Schale ist ein Zapfenlager, in welchem eine stehende Welle rotirt, die durch das die Schale überspannende Gewölbe nach oben austritt und durch ein Zahnradvorgelege in Bewegung versetzt wird; in der stehenden Welle sind Vorrichtungen angebracht, durch welche die in der Schale befindliche Mischung fortwährend umgerührt und schliesslich entleert wird. Die Operation wird an derselben Schale bis ganz zu Ende geführt und existirt kein besonderer Calcinirofen. (Pol. J. **220**. 232.)

R. W. Raymond, Ueber das *Entkohlen des Spiegeleisens durch Glühen* (Tempern). (Pol. J. **220**. 60.)

Fr. Zmerzlikar, *Vertheilung des Stickstoffes der Gerste unter den Producten des Brauprocesses*. (Pol. J. **220**. 70.)

V. Preston, Ueber das *Färben mit Aloë*. Aloë, Aloëbitter oder Aloësäure ist ein Farbmaterial aus der Pflanze Aloë succotrina und einigen anderen Aloë-Pflanzen-Arten. Der eigentliche Farbstoff wird dargestellt, indem man in einem Kolben 60 Kilo Salpeter im Wasserbade erhitzt und nach und nach 10 Kilo Aloëharz einträgt. Nachdem eine [illegible] wickelung erfolgt, dampft man die goldgelbe Lösung zuerst im Sandbade, [illegible] Wasserbade ab und setzt Wasser hinzu. Hierdurch wird das Aloëbitter gefällt, [illegible] mehrmaliger Reinigung mit Wasser bedarf, ehe man es wieder eintrocknen

lässt. Nach diesem Verfahren erhält man beiläufig 66½ p. c. reinen Farbstoff von dem angewandten Aloë. Aloëbitter ist im Wasser, ebenso im Alkohol und Aether vollkommen löslich.

Mit diesem so erhaltenen Pflanzenfarbstoff und seinen eventuellen Verbindungen mit anderen Farbpigmenten u. Beizmitteln hat man seit einiger Zeit sehr gelungene Resultate zum Färben von Wolle u. Seide erhalten. Man kann den Farbstoff auf die mannigfachste Weise zu den verschiedenartigsten Farben benutzen. Aloë allein, ohne jedes Beizmittel angewendet, liefert eine von der lichtesten bis zur dunkelsten Nuance, braune Farbe; giebt man 10 Kilo aufgelöstes Aloëbitter auf circa 60 Kilo rohe Wolle, so erhält man eine tief sammtartige Farbe mit bräunlicher Uebersicht. Mittels Orseille und Aloë können Mode- und echt graue Farben von den verschiedensten Tönen hergestellt werden; nebstbei hat Aloë das Vermögen, gewisse unechte Farben zu fixiren, wie z. B. eine mit Orseille und Aloë hergestellte Farbe jeden Licht- und Lufteinflüssen vollständig widersteht. Auf diese Weise lässt sich nun auch bei bestimmten Farben das theure Anblauen auf der Küpe vollständig entbehren. Bei Orseille-Verbindungen muss jedoch das Aloëbitter und die Orseille eigens präparirt werden; man mahlt circa 20 Kilo Orseille und 1 Kilo Aloëbitter, mischt beide Substanzen gut zusammen und löst sie in entsprechender Menge Aetznatronlauge. Durch Mischung von Aloësäure mit calcinirter Soda entsteht eine schöne purpurne Lösung, mit welcher man schöne echt bläulich graue Farben erhält, welche den mit küpenblauem Grunde und Gelbholz gefertigten gleichen. 1½ Kilo Aloësäure werden in Wasser gelöst und mit 2 Kilo calcinirter Soda versetzt; man lässt die purpurne Lösung 12—24 Stunden ruhig stehen, geht mit der Wolle (circa 60 Kilo auf obiges Gewicht) am anderen Tage in den mit Aloë-Soda geschwängerten Kessel ein und spritzt die verdünnte Lösung löffelweise — bis nach Muster — auf die Wolle, resp. in das Bad. Neutralisirt man eine solche Flotte, ehe noch die Wolle darin war, und setzt dann fein gestossene Kreide hinzu, so erhält man helle und dunkle Nüancen von Olivengrün, deren Echtheit auch nichts zu wünschen übrig lässt. Selbstverständlich kann man durch jeweilige Mengenverhältnisse zwischen Soda und Aloë einerseits und Kreide andererseits die verschiedensten Modificationen in Bezug der Farben hervorbringen. Bei Modefarben, die mit Gelbholz, Blauholz, Sandel, Caliatur, Schmack und Weinstein hergestellt sind, kann das Aloëbitter grosse Mitwirkung haben u. viel zur leichteren u. bequemeren Dar- und Herstellung der betreffenden Farbe beitragen. Ebenso werden mittels Mischungen von Anilin-Präparaten u. Aloësäure die merkwürdigsten Modefarben hervorgebracht, die alle den grossen Vortheil vollständiger Echtheit haben. (Must.-Z. **25**. 138.)

A. Prinvault, Persisch-Roth (Chromroth), auf nassem Wege bereitet. Digerirt man neutrales kohlens. Bleioxyd mit einer kalten verdünnten Lösung von neutralem chroms. Kali (1 Thl. auf 50 Thle. Wasser), so dass auf 2 Aeq. der ersten Verbindung 1 Aeq. der letzteren einwirkt, so erhält man nach zwei Tagen einen krystallinischen Niederschlag von basisch chroms. Bleioxyd nach der Gleichung:

$$2PbO,CO_2 + KO,CrO_3 = 2PbO,CrO_3 + KO,2CO_2.$$

Der Niederschlag kann wegen seines trüben matten Aussehens in der Technik keine Verwendung finden u. hat nur eine Bedeutung als Ausgangspunkt für das eigentliche Chromroth. Wird er nämlich nach hinreichendem Auswaschen mit 4 p. c. seines Gewichtes verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefels. vom spec. Gew. 1,8426 auf 100 Thle. Wasser) behandelt, indem man die Säure unter fortwährendem Rühren langsam zugiebt, hernach vorsichtig mit einer verdünnten Sodalösung neutralisirt, damit die Reaction nicht etwa bis zur Bildung von Chromgelb fortschreiten kann, so geht derselbe in ein Gemenge von schwefels. und zweibasisch chroms. Bleioxyd über, seine Farbe verwandelt sich in ein feuriges Zinnoberroth, und man erhält das sog. Persisch-Roth ungefähr in der Menge des ursprünglich angewendeten kohlens. Bleioxydes. Statt Schwefelsäure kann man auch Salpeter- oder Essigsäure, nicht aber Salzsäure anwenden. (Bull. de Rouen. 1875. 338; Pol. J. **220**. 259.)

C. M. Rosenhain, *Papierfabrication aus Holz auf chemischem Wege.* (Pol. Journ. **220**. 81.)

Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat,

von

Isidor Soyka.

(Schluss.)

II.

Wenn sich also ergeben hat, dass sich das Acidalbumin den Phosphaten (Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4) gegenüber genau so verhält, wie das Albuminat, so fällt hiermit auch das einzige Merkmal, durch welches sich beide Körper, nach bisher allgemein gültiger Annahme von einander unterscheiden sollten. Bevor ich jedoch zu den hieraus resultirenden Schlussfolgerungen schritte, schien es mir nothwendig, sämmtliche einschlägige Reactionen, wie sie von verschiedenen Chemikern gefunden und als gültig angenommen wurden, an beiden Körpern vorzunehmen und sie mit einander zu vergleichen. Es wurde hierzu einerseits Lieberkühn'sches Kalialbuminat, andererseits aus gut ausgewaschenem Fleische* dargestelltes Syntonin und schliesslich ein Acidalbumin verwendet, das durch mehrstündige Digestion von Albumin mit viel Salzs. von 0,1 p. c. in Wasserbadwärme erhalten wurde. Für beide letzteren Körper (Syntonin und Acidalbumin) gebrauche ich im Folgenden nur immer den einen Namen, trotzdem sämmtliche Versuche an beiden vorgenommen wurden.

Beide Stoffe, das Acidalbumin wie das Albuminat, lösen sich, frisch gefällt, in Säuren, Alkalihydraten u. Alkalicarbonaten etc. leicht wieder auf; dagegen schwer, wenn sie gefällt, längere Zeit sich selbst überlassen bleiben (ausgewaschen werden) oder wenn sie nach dem Fällen gekocht wurden. Dabei ist es gleichgültig, ob der eine oder der andere Stoff aus saurer oder alkalischer Lösung gefällt war.

Die alkalischen Lösungen des Acidalbumins verhalten sich gegen Reagentien vollständig so, wie die alkalischen Lösungen des Albuminates.

Löst man in einer Lösung von Acidalbumin in möglichst wenig kohlensaurem Natron gewisse Salze (Chlorcalcium) in Substanz auf, so scheiden sich schon in der Kälte Flocken aus, während eine mit Natriumsulphat gesättigte Lösung von alkalischem Acidalbumin klar bleibt, oder höchstens eine schwache Trübung zeigt und erst beim Erwärmen Flocken abscheidet. Genau dasselbe Verhalten bieten, wie von Panum, C. G. Lehmann und namentlich Virchow (Archiv 6. 572) schon vor langer Zeit nachgewiesen wurde, auch die alkalischen Albuminatlösungen dar; sie geben mit denselben Salzen, welche das alkalische Acidalbumin in der Kälte fällen, gleichfalls schon in der Kälte Niederschläge, mit Natriumsulphat jedoch erst beim Erwärmen.

Ganz gleich fallen ferner die Reactionen aus, wenn man Lösungen von Neutralsalzen auf alkalische Acidalbumin- oder Albuminatlösungen einwirken lässt, und ist es dabei ganz gleichgültig, ob der Eiweisskörper durch ein Alkali oder durch eine alkalische Erde (Kalk z. B.) in Lösung gehalten wird. Chlorcalcium, Magnesiumsulphat, Chlornatrium, Chlorammonium lassen die (alkalische) Albuminatlösung in der Kälte ebenso unverändert, wie die (alkalische) Acidalbuminlösung; auch dann, wenn die Eiweisslösung vorher gekocht und wieder erkaltet war.** Kocht man je-

---

*Auf vollständiges Befreien des Fleisches von löslichen Eiweisskörpern wurde besonders Bedacht genommen, weil nach Kühne (Protoplasma S. 12) gelöstes Albuminat in den Muskeln vorkommt, obwohl man nach Kühne (Protoplasma S. 20) auch aus nicht ausgewaschenem Fleische durch hinreichend lange Einwirkung der verdünnten Säure nichts Anderes erhält als Syntonin.

**Die Angabe, dass auch die gekochten Lösungen mit Neutralsalzen Niederschläge geben (Albuminat mit Salmiak nach Gorup-Besanez, Syntonin mit Chlorcalcium u. Magnesiumsulphat nach

doch die mit der Salzlösung vermischte Eiweisslösung (oder setzt man die Salzlösung zu der noch heissen Lösung), so entstehen flockige Niederschläge, wie dies namentlich KÜHNE (Protoplasma 17) vom Syntonin angegeben hat. Von dem Natriumphosphate giebt dagegen KÜHNE an, dass das in kohlensaurem Natrium gelöste Syntonin durch dasselbe selbst in der Hitze nur unbedeutend, die Lösung des Syntonins in Kalkwasser aber durch das Salz beim Kochen gar nicht getrübt wird. In unseren Versuchen hat sich jedoch ein anderer Sachverhalt herausgestellt. Kocht man eine alkalische Acidalbumin- oder Albuminatlösung nach Zusatz von Natriumsulphatlösung, so trübt sich die Flüssigkeit im Vergleiche zu den mit anderen Salzlösungen vermischten Lösungen allerdings nur mässig, aber an der Stelle des Glases, an welcher die Flamme anschlägt, setzen sich dichte Flocken an, die sich nur dadurch von den in den anderen Flüssigkeiten entstandenen unterscheiden, dass sie sich nur sehr schwer von der Wand ablösen, wenn man nicht schüttelt. Es verhält sich also eine Eiweisslösung in der Wärme gegen Natriumsulphat ganz gleich, mag das Salz in fester Form oder in Lösung der Eiweisslösung zugesetzt worden sein.

Die Lösungen des Albuminates und des Acidalbumins in einem alkalischen Lösungsmittel stimmen also darin überein, dass sie mit Neutralsalzen Niederschläge geben, und zwar entweder schon in der Kälte, wenn die Salze in den Eiweisslösungen selbst gelöst werden, wobei das Natriumsulphat für das Acidalbumin ebenso wie für das Albuminat eine Ausnahme macht, oder erst in der Wärme, wenn die Salze gelöst den Eiweisslösungen zugesetzt werden.

Die Lösungen des Albuminates und Acidalbumins in einem Alkali bleiben beim Kochen klar; die Lösungen des Albuminates in Kalkwasser dagegen scheiden beim Kochen Flocken ab, wie die des Acidalbumins, ohne dass dabei alles Eiweiss gefällt würde; die von dem Niederschlage, der in der Albuminatlösung entstanden war, getrennte Flüssigkeit giebt mit Essigsäure noch einen Niederschlag, wie das Filtrat der gekochten Lösung des Acidalbumins in Kalkwasser.

Nicht zu concentrirte und salzfreie alkalische Acidalbuminlösungen werden ebenso wenig wie eben solche Albuminatlösung durch Alkohol gefällt. Diese alkoholischen Acidalbuminlösungen trüben sich auf Zusatz von so wenig Chlornatrium, oder Chlorcalcium, als noch in dem Alkohol gelöst erhalten wird, wie SOXHLET (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 6. 40) von dem alkoholischen Albuminatlösungen angiebt, ferner auf Zusatz von Aether, wie von den alkoholischen Albuminatlösungen gleichfalls bekannt ist.

In alkalischer Lösung giebt das Acidalbumin mit den Salzen der schweren Metalle: Kupfersulphat, Zinksulphat, Silbernitrat, basisches und neutrales essigsaures Blei, Ferrosulphat, Ferrichlorid, und mit Alaun Niederschläge von derselben Beschaffenheit und Farbe wie das Albuminat in alkalischer Lösung.

Acidalbumin und Albuminat werden ferner beide aus ihrer alkalischen Lösung durch Kohlensäure niedergeschlagen und zwar beide auch bei Gegenwart von neutralem Natriumphosphate (Na_2HPO_4). Ebenso giebt die Lösung des Acidalbumins in Alkali mit Borsäure einen in Borax löslichen Niederschlag wie die Albuminate (BRÜCKE).

Auch durch die Lösung eines sauren Phosphates (KH_2PO_4) wird alkalische Acidalbuminlösung ebenso wie Albuminatlösung gefällt, ohne dass sich der Niederschlag im Ueberschusse löst.

Die durch die gewöhnlichen Mineralsäuren und durch organische Säuren (Salz-

---

C. G. LEHMANN) gilt blos für die noch heissen, nicht für die bereits wieder erkalteten Lösungen. Dass Albuminatlösungen nach dem Erhitzen in der Kälte durch Neutralsalzlösungen noch gefällt würden, kann schon darum nicht richtig sein, weil die Lösungen bei der Darstellung des Albuminates ja häufig erhitzt werden, und darum jede Lösung so dargestellter Albuminate mit Neutralsalzlösungen schon in der Kälte Niederschläge geben müsste, was bekanntlich doch nicht der Fall ist.

säure, Essigsäure etc.) erzeugten Niederschläge beider Substanzen lösen sich wieder in geringem Ueberschusse der Säuren, am schwersten in Essigsäure*, und werden aus diesen Lösungen durch das neutrale Natriumphosphat gefällt; die neuen Niederschläge durch einen Ueberschuss desselben aber wieder gelöst, wie schon aus dem ersten Abschnitte dieser Abhandlung ersichtlich. Aus den Lösungen in Mineralsäuren (Salzsäure etc.) wird das Albuminat durch essigsaures Salz gefällt, wie das Acidalbumin.

Wie das Acidalbumin aus seiner Lösung in Säuren gefällt wird durch concentrirte Säuren und durch Neutralsalze, ebenso giebt eine Lösung von Albuminat in Säuren Niederschläge mit Salzsäure etc., mit Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Magnesiumsulphat, Natriumsulphat etc.

Auch gegen Metallsalze verhalten sich Lösungen von Albuminat in Säuren wie eben solche Acidalbuminlösungen.

Die hier angeführten Reactionen sind mit wenig Ausnahmen allgemein bekannt und machen keinen Anspruch auf Neuheit. Aus ihrer Zusammenstellung und Vergleichung ergiebt sich aber, dass Acidalbumin und Albuminat sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung ein vollständig gleiches Verhalten gegenüber den Reagentien darbieten. Es zeigt sich in keinem Punkte irgend eine Verschiedenheit in ihrem chemischen Verhalten.

Diese Gleichheit der Reactionen ist denn auch zu wiederholten Malen solchen aufgefallen, welche sich eingehend mit diesen Eiweisssubstanzen beschäftigt haben.

So bemerkt Eichwald (Beiträge 77), man habe ebenso viel Grund, das Serumcaseïn für Syntonin zu halten als für Natronalbuminat, richtiger sei es vielleicht, zu sagen, der aus dem verdünnten Serum bei schwach saurer Reaction ausgefallene Eiweisskörper gehe allmälig durch die Zwischenstufen des Natronalbuminates und Syntonins in coagulirtes Albumin über. Kühne (Protoplasma 19) macht die bedeutungsvolle Angabe, dass Lösungen von Syntonin in einem Alkali die überraschendste Aehnlichkeit mit dem Kalialbuminate haben und nimmt andererseits (Protoplasma 19 und Lehrb. 176) keinen Anstand zu erklären, dass (durch Neutralisiren) frisch gefälltes Albuminat in Berührung mit Salzsäure von 0,1 p. c. sogleich, selbst in der Kälte, zu gelöstem Syntonin wird.

Gleichwohl sind diese Autoren weit davon entfernt, Albuminat und Syntonin für eine und dieselbe Substanz zu erklären. Keiner von ihnen entschliesst sich zu der Annahme, dass Albuminat in saurer Lösung noch Albuminat, Syntonin in alkalischer Lösung noch Syntonin sei**; sie nehmen vielmehr eine Umwandlung des Albuminates in Syntonin an, wenn Albuminat in Säuren gelöst wird, und wieder eine Umwandlung desselben Syntonins in Albuminat, wenn das Syntonin an Alkali gebunden wird. Welche Gründe Kühne zu der Aufrechthaltung dieses Unterschiedes bewogen haben, ist nicht ersichtlich, dagegen begründet Eichwald (Beiträge 76) wie auch Hoppe-Seyler (Handbuch 4. Aufl. 230 u. 245) die Unterscheidung auf den angeblichen Befund, dass (Serumcaseïn) Syntonin aus seinen alkalischen Lösungen bei Gegenwart von phosphorsauren Alkalien durch Säuren (Kohlensäure, Essigsäure) bei neutraler Reaction gefällt werde, während die Albuminate bei Gegenwart von Alkaliphosphat auch dann noch in Lösung bleiben können, wenn die Flüssigkeit durch Zusatz von Säure schon saure Reaction angenommen habe. Die im ersten Theile dieser Arbeit beschriebenen Versuche haben jedoch ergeben, dass sich das

---

*Gekochte Albuminatlösung soll nach Gorup-Besanez einen in überschüssiger Essigsäure unlöslichen Niederschlag geben; einen in Essigsäure und in Salzsäure von 0,1 p. c. schwer löslichen Niederschlag erhält man aber blos dann, wenn man die Lösung noch heiss mit der Säure versetzt; die wieder erkaltete Lösung verhält sich gegen Säuren genau so, wie die nicht gekochte.

**Eichwald (Beiträge 77) verwahrt sich sogar ausdrücklich gegen die eventuelle Zumuthung, als wolle er behaupten, Alkalialbuminat, Caseïn und Syntonin seien alle eins und dasselbe.

Acidalbumin bei Gegenwart von Phosphaten in seiner alkalischen Lösung genau so verhält wie das Albuminat.

Fasst man das Gesammtresultat dieser Untersuchung zusammen, so lautet es dahin, dass sich das Acidalbumin von dem Alkalialbuminate in seinen Reactionen durch nichts unterscheidet. Es ist Niemand im Stande, nach Reactionen anzugeben, ob sich in einer sauren Lösung einer dieser Körper Acidalbumin oder Kalialbuminat befindet, ob die in einer alkalischen Lösung befindliche Substanz Albuminat oder Acidalbumin sei. Sie verhalten sich beide zu einander, wie zwei Amidosäuren, von denen die eine mit Säure, die andere mit Metall verbunden ist. Wenn der Vergleich auch nicht in allen Punkten zutrifft, namentlich nicht in Bezug auf eine völlige Identität beider Körper, so könnte man doch sagen: Acidalbumin und Albuminat unterscheiden sich nach ihren Reactionen nicht mehr von einander, als Amidoessigsäure und Glykokoll, oder Amidocapronsäure und Leucin. Wollte Jemand die aus Chloressigsäure und Ammoniak entstehende Verbindung consequent Amidoessigsäure, dieselbe aus Leim dargestellte Verbindung dagegen Glykokoll nennen, das Metallsalz derselben als amidoessigsaures Salz, die Verbindung desselben Körpers mit Säuren aber als Glykokollsalz bezeichnen, so wäre damit nicht gesagt, dass Amidoessigsäure und Glykokoll zwei verschiedene Dinge sind. Will man den in saurer Lösung befindlichen Eiweisskörper Acidalbumin, den in alkalischer Lösung befindlichen dagegen Albuminat nennen, so ist dagegen im Grunde nichts einzuwenden, wenn man mit diesem Namen nicht zugleich die Vorstellung verknüpfen will, dass es sich dabei um zwei verschiedene Substanzen handele; es empfehlen sich diese zwei verschiedenen Bezeichnungsweisen vielmehr als bequemer Ausdruck für die Verbindung, in welcher sich der eine Eiweisskörper befindet, analog dem Namen Amidoessigsäure und Glykokoll. Um aber den schon an den Namen geknüpften Vorurtheilen vorzubeugen, möchte ich für jenen Körper, der, einmal an Säure gebunden, Acidalbumin, das andere Mal mit einer Base in Verbindung, Albuminat genannt wird, den gewissermaassen neutralen Namen Proteïn vorschlagen, womit ja der chemischen Constitution desselben gewiss nicht präjudicirt werden soll. Er hat insofern bereits eine gewisse Berechtigung, als Mulder mit ihm einen Körper bezeichnete, der eben dem Alkalialbuminate entspricht, und führt auch letzteres in den Lehrbüchern diesen Namen. Die bisher als Acidalbumin bezeichneten Verbindungen führen dann den Namen saures (z. B. salzsaures, essigsaures Proteïn, die Albuminat benannten Verbindungen dagegen heissen dann Proteïnmetalle, z. B. Proteïnnatron, Proteïnkali, Proteïnkalk etc. Für die Proteïnmetalle würde dann der Name Proteïn mit dem von Graham (Anal. 121. 41) gebrauchten u. von Kraut (Gmelin's Handb. 7. 2246) adoptirten Ausdruck Albuminsäure zusammenfallen, während für den analogen Körper des sauren Proteïns (Acidalbumins) eine solche Bezeichnungsweise fehlen würde.

III.

Wenn man nun auch zu der Annahme volle Berechtigung hat, dass Acidalbumin und Albuminat nach ihrem allgemeinen chemischen Charakter nicht verschieden sind, so folgt daraus jedoch noch nicht, dass sie auch nach Zusammensetzung und chemischer Constitution identisch sind; es ist vielmehr sehr wohl denkbar und durch Thatsachen gestützt, dass zwei homologe Körper von hohem Atomgewichte einander in ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften, nach ihrer Löslichkeit u. der Löslichkeit ihrer Verbindungen so ähnlich sind, dass man beide in dieser Hinsicht als identisch bezeichnen kann, während sie doch in ihrer chemischen Constitution verschieden sind. Man hat sich aber bei dieser Erwägung in Bezug auf unseren Gegenstand auf einen anderen Standpunkt zu stellen, und die Frage hat dann nicht mehr zu lauten, ist Acidalbumin und Acidalbuminat von einander verschieden, sondern giebt es über-

haupt verschiedene Proteïne: d. h., sind Differenzen vorhanden zwischen einzelnen Albuminaten unter einander, zwischen einzelnen Acidalbuminen unter einander — Differenzen, die vielleicht — in gewissen Fällen — ebenso gross oder gar noch grösser sind, als die zwischen einem Acidalbumin und Albuminate sich ergebenden Unterschiede? In Wirklichkeit liegen auch einige Thatsachen vor, welche eine völlige Identificirung der Proteïne (Acidalbumine unter einander, sowie Albuminate unter einander) nicht zulassen.

Wiederholt ist schon darauf hingewiesen worden, dass sich eine Verschiedenheit bemerklich macht, wenn auch nicht zwischen Albuminat und Acidalbumin, doch zwischen Albuminat und Syntonin, und zwar in der Form, in welcher die in Lösung befindlichen Substanzen beim Neutralisiren ihrer sauren oder alkalischen Lösungen ausfallen. Diese Verschiedenheit ist schon immer bemerkt worden, seit man Albuminat und Syntonin verglichen hat, und man findet sie dahin angegeben, dass das Albuminat aus seiner alkalischen Lösung körnigflockig, faserig, dagegen nicht gallertig ausfalle, während das Syntonin einen gallertig-flockigen Niederschlag gäbe. Auf solche aus der Form der Niederschläge abgeleitete Unterscheidungsmerkmale haben nicht alle Forscher denselben Werth gelegt und Brücke (Wien. Sitzber. 55. 901), dessen Urtheil in Sachen der Eiweisskörper sehr in's Gewicht fällt, ist der Ansicht, dass die Beschaffenheit der Niederschläge von allen schlechten Charakteren zur Unterscheidung der Eiweisskörper sicher einer der schlechtesten, wenn nicht der schlechteste sei. In der That könnte man mit Brücke, ebenso mit Heynsius (Pflüg. Arch. 2. 20), der sich der Ansicht Br's. anschliesst, um so eher geneigt sein, diesen Unterschied auf Nebenumstände zurückzuführen, wenn man sich der Angabe von Kühne (Lehrbuch 176) erinnert, dass Albuminat aus seinen sauren Lösungen durch Neutralisiren nicht, wie aus den alkalischen Lösungen, als feines weisses Pulver, sondern in Form von gelatinösen Flocken abgeschieden wird; allein der Sachverhalt ist dennoch ein anderer. Ein Unterschied in der Form des gefällten Körpers besteht in der That, aber er hängt nicht davon ab, dass man das Albuminat aus alkalischer, das Acidalbumin aus saurer Lösung fällt, sondern die Unterschiede sind abhängig von dem Materiale, aus welchem man Acidalbumin und Albuminat bereitet hat, also von dem Ursprunge der Substanz. Fällt man Acidalbumin u. Albuminat, die beide aus Albumen bereitet sind, das eine aus seiner sauren, das andere aus seiner alkalischen Lösung, so bieten die Niederschläge allerdings kleine Verschiedenheiten im Ansehen dar, fällt man aber beide Substanzen aus nahezu gleich concentrirter Lösung so, dass man zu der Acidalbuminlösung abgemessene Mengen des Fällungsmittels (Na_2CO_3), zu der Albuminatlösung abgemessene Mengen von Säure hinzusetzt, so zeigt sich kein Unterschied zwischen den Niederschlägen aus Acidalbuminlösung, welche noch eine bestimmte Menge Acidalbumin in Lösung erhält, und denen aus Albuminatlösung, in welcher bei gleichem Salzgehalte eine dem noch gelösten Acidalbumin gleiche Menge Albuminat durch überschüssige Säure wieder in Lösung gebracht ist, und umgekehrt. Ebenso sind die in derselben Weise erzeugten Niederschläge unter sich gleich, wenn man eine Syntoninlösung und eine Lösung von aus ausgewaschenem Fleische bereiteten Albuminate fällt; aber zwischen dem Albuminate aus Albumen u. dem aus Fleisch, zwischen dem Syntonin und dem Acidalbumin aus Albumen sind auffällige und constante Unterschiede wahrnehmbar. Die Niederschläge der beiderlei Producte aus Eiereiweiss sind immer milchweiss, feinflockig und setzen sich auf ein kleines Volumen zusammen, während die aus Fleisch durchscheinend und gelatinös sind, und die Flüssigkeit mehr ausfüllen als die Niederschläge aus den Umwandlungsproducten des Albumens, auch bei gleichem Gehalte der Lösungen.* Ver-

* Die Syntoninlösungen erhält man meist viel concentrirter als die des Acidalbumins aus Albumen; solche Lösungen gelatiniren vollständig, auch wenn das Syntonin noch lange nicht ganz gefällt ist.

setzt man eine Albuminatlösung (aus Albumen) mit so viel verdünnter Säure, dass der Neutralisationspunkt eben überschritten wird und die Fällung beginnt, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, aber so, dass sie noch durchscheinend bleibt und das Auge die trübende Substanz nicht als einzelne umschriebene Theile wahrnimmt. Eine solche Flüssigkeit sieht genau so aus, wie eine schwach mit Säure versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, in welcher sich der Schwefel abzuscheiden beginnt. Erst bei Zusatz von erheblich mehr Säure zur Albuminatlösung treten die ersten Flocken auf und beim Uebersäuren erhält man keine ganz klare Lösung. Ein ganz ähnliches, fast gleiches Verhalten bietet eine ebenfalls aus Albumen dargestellte Acidalbuminlösung dar, wenn man den durch Alkali entstandenen flockigen Niederschlag durch Ueberschuss von Alkali eben wieder zum Verschwinden gebracht hat; es bleibt eine feine, der Schwefelmilch ganz ähnliche Trübung zurück, die nur durch sehr grossen Ueberschuss von Alkalicarbonat zum Verschwinden gebracht werden kann.

Ganz anders verhalten sich dagegen Albuminat und Acidalbumin aus Fleisch. Der flockigen Fällung des Fleischalbuminates geht entweder keine milchige Trübung oder eine höchst geringfügige voran und das Syntonin löst sich im Carbonate vollständig, ohne dass eine Trübung zurückbleibt.

Hoppe-Seyler ist also vollständig im Rechte, wenn er auf das verschiedene Aussehen der Niederschläge aus Albuminat- und aus Syntoninlösungen Gewicht legt, aber diese Unterschiede beziehen sich nicht sowohl auf Albuminat und Acidalbumin, wenn beide derselben Muttersubstanz entstammen, als vielmehr auf Substanzen verschiedenen Ursprunges, auf Albuminat aus Eiereiweiss und auf Syntonin aus Fleisch, auf Albuminat aus Fleisch und Acidalbumin aus Albumen. Aus Mangel an einschlägigen Erfahrungen muss ich es dahin gestellt sein lassen, wie sich in Bezug auf die Form der Niederschläge die verschiedenen Producte aus anderen Eiweissarten (Serumalbumin, Fibrin u. a. m.) verhalten und ob sich Unterschiede geltend machen etwa auch nach der Art der Bildung der Producte (Parapepton).

Ob diese Verschiedenheiten aber abgeleitet werden müssen aus einer Verschiedenheit der in diesen Substanzen enthaltenen Proteïne, oder ob sie nicht vielmehr abhängen von Beimengungen, die aus den Muttersubstanzen in das Product herübergenommen sind, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Auffällig bleibt, dass zur Erzeugung jener milchigen Trübung in Albuminatlösung aus Albumen verhältnissmässig viel Säure nöthig ist. Von dem Momente, wo sie aufzutreten beginnt, bis dahin, wo sich deutliche Flocken in der Lösung zeigen, verbraucht man $^1/_4$ bis $^1/_3$ so viel Säure, als erforderlich ist, die Flocken des Proteïns zum Vorscheine zu bringen und wieder zu lösen, noch viel mehr Säure ist aber erforderlich, um die nach dem Lösen der Flocken bleibende milchige Trübung zum Verschwinden zu bringen, sie nimmt auf Säurezusatz nur sehr allmälig ab, und dieses Verhalten macht ganz den Eindruck, als sei die trübende Substanz kein Proteïn. Ebenso ist die Frage berechtigt, ob das Syntonin seine gelatinöse Beschaffenheit nicht fremden Substanzen verdankt; man könnte in dieser Hinsicht an das im Bindegewebe des Fleisches enthaltene Mucin denken, wenn dieses in Säuren von der Verdünnung, wie sie zur Darstellung des Syntonins verwendet werden, löslich wäre. Lässt sich auch vorläufig nichts Sicheres über diese Verhältnisse angeben, so fordern doch chemische Erfahrungen anderer Art zu einer vorsichtigen Behandlung der Frage auf, wenn man sich erinnert, wie schwierig es z. B. war, die Ueberzeugung zu erlangen, dass die auf verschiedene Weise dargestellten, in ihrem äusseren Verhalten so verschiedenen Glykolsäuren identisch sind, und wie lange es z. B. gedauert hat, ehe man allseitig die Ueberzeugung gewann, dass die Salylsäure identisch mit der Benzoësäure.

Thatsachen, welche ein Urtheil über diesen Gegenstand zulassen, sind überhaupt nur in geringer Zahl vorhanden.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse irgend weiter gehende Schlüsse ziehen zu wollen, wäre durchaus verfrüht, weil von keinem der analysirten Körper

die Reinheit constatirt ist; die meisten waren unrein, sie enthielten noch Mineralsubstanzen u. werden dabei auch noch fremde verbrennliche Substanz enthalten haben; weiss man ja selbst nicht, ob der Schwefel den Eiweisskörpern selbst angehört, oder, was sich wahrscheinlich machen liesse, ob dies nicht der Fall ist.

Wären die Zersetzungsproducte der fraglichen Eiweisssubstanzen nach Art und Menge genau bekannt, so würden sie einen tieferen Einblick in die Constitution derselben gewähren, allein hier sind erst die Anfänge gemacht worden. Unter den hierauf gerichteten Bestrebungen könnten wir noch am ehesten die Untersuchungen O. Nasse's verwerthen, die, in dankenswerther Absicht aufgenommen, gleichwohl noch zu keinem Abschlusse geführt haben. Der wesentliche Grund hiervon liegt in der Unsicherheit der Methode, welche zu viel Willkührliches einschliesst. Wenn man nicht im Stande ist, mit Sicherheit das Ende einer Reaction anzugeben, so kann man auch keine bestimmten Aussagen über die Resultate machen. Man muss dies im Auge behalten, wenn man die einzelnen Resultate Nasse's vergleicht. Derselbe hat zwei Methoden angewandt, welche die Menge des in den Eiweisskörpern locker gebundenen Stickstoffes ergeben sollten, deren Resultate aber weit von einander abweichen, ohne dass ersichtlich ist, welche von beiden Methoden der Wahrheit näher gekommen ist. Die erste Methode hatte vor der zweiten wenigstens den Vorzug, dass sie durch Versuche mit chemisch definirbaren Substanzen controlirt war.

Unsicher werden die von Nasse erhaltenen Resultate ferner dadurch, dass für die Reinheit der Präparate nicht genügend Sorge getragen wurde. Man wird nicht behaupten können, dass gekauftes Albumin ausser dem Albumin weiter keine leicht zersetzbare stickstoffhaltige Substanz enthalten habe.

Ebenso kann man eine Methode, welche zur Zersetzung einer Substanz gebraucht werden soll, nicht als zweckmässig für die Reindarstellung des Präparates erklären. Die B-Syntonine stellte Nasse durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf Eiweiss dar und das Product wurde dann wieder mit Salzsäure zersetzt. Wenn durch die Salzsäure aus dem Producte der locker gebundene Stickstoff abgespalten werden kann, warum sollte diese Zersetzung nicht schon bei der ersten Behandlung des Eiweisses mit Salzsäure zum Behufe der Darstellung des Präparates eingetreten und bei der zweiten Behandlung mit Salzsäure nur der Rest des noch nicht abgetrennten locker gebundenen Stickstoffes abgespalten worden sein? Wenn die unzweifelhaft Statt findende Zersetzung der Eiweisskörper bei der ersten Einwirkung der rauchenden Salzsäure blos so weit geht, was ja denkbar, dass neben einem Reste Eiweiss stickstoffärmere Substanzen übrig bleiben, die beim Neutralisiren noch gefällt werden, so muss das Product ärmer an locker gebundenem Stickstoffe sein. Die Bestimmung dieses Stickstoffes im Producte konnte eher dienen zur Prüfung der Methode, den locker gebundenen Stickstoff zu bestimmen, als zur Aufstellung neuer Arten von Acidalbuminen.

Nasse (Pflüg. Arch. 7. 146) selbst hegt die Befürchtung, dass seine B-Syntonine schon theilweise zersetzt sind, und macht darauf aufmerksam, dass zwei aus demselben Materiale in ganz gleicher Weise dargestellte Präparate zwar kleine, aber nicht zu unterschätzende Unterschiede in dem Gehalte an locker gebundenem Stickstoffe darbieten. Man wird also nicht umhin können, die B-Syntonine von einer Vergleichung mit den anderen Eiweissarten auszuschliessen.

In diesem Sinne wird man die Nasse (Pflüg. Arch. 6. 606; 7. 145; 8. 382) entlehnten Zahlen aufzufassen haben. Folgende Tabelle giebt unter A die nach der alten, unter B die nach der veränderten Methode erhaltenen Mengen des locker gebundenen Stickstoffes in Procenten des Gesammtstickstoffes von ein und derselben Substanz. Die Abkömmlinge der Muttersubstanz sind neben diese gestellt.

Albumine			Albuminate			Acidalbumine		
	A.	B.		A.	B.		A.	B.
Serum	18,7	8,89	. . .	18,3	7,72	. . .	20,3	8,20
	19,0	11,2	. . .	18,7	9,86	. . .	20,7	10,2
Ei	19,7	10,1						
	—	13,1	Parapepton	—	12,9	Parapepton	—	13,3
			Caseïn	17,7	12,5	Syntonin	17,6	13,2

Wenn man diese Zahlen vergleichen will, so muss man wissen, wie gross die zulässigen Abweichungen sind. Nasse (Pflüg. Arch. 7. 141) meint selbst, dass Schwankungen um 5 p. c. der erhaltenen Werthe nicht in's Gewicht fallen können; allein der Fehler ist in der That grösser. Nasse hat drei Mal Eieralbumin nach derselben Methode dem Versuche unterworfen und Werthe zwischen 10,1 und 13,1, also eine Differenz von 30 p. c. erhalten. Erst von Zahlen, welche über diese Fehlergrenzen hinausgehen, darf man sagen, sie seien nicht mehr identisch. Es ist dabei ganz gleichgültig, wie man diese Differenz erklärt; ob man annimmt, das dem Versuche unterzogene Eieralbumin sei von vornherein so verschieden (d. h. so unrein) gewesen, dass es um nahezu $^1/_3$ differente Zahlen liefern musste, oder der Fehler liege an der Methode. Wendet man einen solchen Maassstab an bei der Auslegung der Resultate, so müsste man sagen, dass Acidalbumin und Albuminat nicht nur gleich viel locker gebundenen Stickstoff enthalten, sondern dass sie sich in dieser Hinsicht nicht von ihren Muttersubstanzen unterscheiden. Das Syntonin würde sich dem Serumeiweiss und seinen Abkömmlingen anschliessen. Dieselbe Gleichheit zwischen Product und Material würde auch bei den Verdauungsproducten zutreffen; das Caseïn sich nach A dem Albuminate und dem Syntonin, nach B den Parapeptonen anschliessen. Bei einer so grossen Breite der Fehlergrenzen scheint es mir aber räthlicher, aus den Zahlen überhaupt keine bestimmten Folgerungen abzuleiten. Wir können also auch aus diesen Untersuchungen für unsere Zwecke kein Material gewinnen.

Liefern so weder die Elementarzusammensetzung, noch die Zersetzungsproducte der Albuminate und Acidalbumine Anhaltspunkte zu einer Vergleichung der einzelnen Glieder beider Gruppen unter sich, und mit den entsprechenden Gliedern der anderen Gruppe, so kann endlich als Hülfsmittel zur Beurtheilung dieser Verhältnisse noch die specifische Drehung der in Frage stehenden Substanzen herbeigezogen werden. Wiewohl man sich der Ansicht zuneigen muss, dass in Sachen der spec. Drehung der Eiweisskörper noch nicht das letzte Wort gesprochen ist, so liegen doch einige Thatsachen vor, die, wenn sie sich fernerhin bestätigen würden, der Vermuthung Raum gäben, dass Acidalbumin und Albuminat nicht blos nach ihren Reactionen identisch sind, sondern dass sich die Gleichheit auch auf ihre chemische Structur erstreckt. Die Thatsachen sind von Hoppe-Seyler (Handb. 4. Aufl. 231. 244; C.-Bl. 1865. 786 ff.) ermittelt. Derselbe hat gefunden, dass Syntonin, in verdünnter Salzsäure gelöst, eine spec. Drehung von 72° u. fast genau dieselbe Drehung in schwach alkalischer Lösung zeigt. In merkwürdiger Uebereinstimmung steht damit die Angabe, dass Serumalbumin seine spec. Drehung unter der Einwirkung der Essigsäure auf —71° steigert. Für Caseïn in möglichst wenig Natronlauge gelöst ergab sich $[\alpha]_D = -76°$, für Acidalbumin aus Serumalbumin, das durch Salzsäure gefällt und in Salzsäure wieder gelöst war, $[\alpha]_D = 78{,}7$. Andererseits bestimmte Hoppe-Seyler für Syntonin nach dem Erhitzen der salzsauren Lösung auf 100° $[\alpha]_D = -84{,}8°$. Caseïn gab in verdünnter Salzsäure gelöst $[\alpha]_D = -87°$, und die höchste Steigerung, welche an Serumalbumin durch Kalilauge hervorgebracht wurde, war 86°.

Könnte es demnach scheinen, als ob Acidalbumin aus Serumeiweiss u. Syntonin mit dem Albuminate aus Serumeiweiss und dem Caseïn nach gleich wenig oder sehr eingreifender Behandlung die gleiche spec. Drehung darböten, selbst dann noch, wenn sich die verglichenen Substanzen in saurer oder in alkalischer Lösung befinden,

so ist dann auch andererseits nicht zu bezweifeln, dass sich das Acidalbumin und das Albuminat aus Serumeiweiss von den entsprechenden Producten aus dem Eieralbumin nach ihrer spec. Drehung verschieden zeigen.

Welcher Gewinn der Physiologie erwachsen würde, wenn es gelänge, eine wirkliche Identität der verschiedenen Albuminate und Acidalbumine nachzuweisen oder sie wenigstens in wenige Gruppen zu theilen, ist ersichtlich, wenn man bedenkt, dass die allgemeinen chemischen Reactionen des Caseïns und aller in den Geweben und Gewebssäften vorkommenden Glieder dieser Gruppe identisch sind mit denen der ersten Producte der Magen- und Pankreasverdauung; wie sehr sich unsere Vorstellungen von dem Aufbaue der Gewebe vereinfachen würden, wenn wir annehmen könnten, dass das Syntonin der Muskeln identisch sei mit jenen ersten Verdauungsproducten. Denn das Albuminat, welches nach KÜHNE (Protoplasma 12) einen constanten Bestandtheil des Muskelsaftes ausmacht, kann für nichts Anderes mehr gehalten werden, als für Syntonin; neben Myosin enthalten die Muskeln bereits, entgegen der Ansicht von KÜHNE (Protopl. 18 u. 20 ff.), Syntonin. Dürfte man wohl daran denken, dass im Muskel das Syntonin in Myosin umgebildet, wie dieses durch relativ schwache chemische Einflüsse in Syntonin verwandelt wird?

Fasse ich nun die Ergebnisse dieser auf eigenen u. fremden Untersuchungen fussenden Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich: die Acidalbumine und die Albuminate gehören ein- u. derselben Eiweissgruppe an; sie unterscheiden sich nur insofern, als sie beide dieselbe Substanz, das Proteïn, ein Mal an Säure, das andere Mal eine an Basis (Metall) gebunden enthalten. Die löslichen Eiweisskörper sind also nur in drei Gruppen zu theilen, Albumine, Proteïne u. Globuline. In wie weit die einzelnen Glieder der Proteïngruppe voneinander verschieden sind, lässt sich zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit angeben. Man wird daher gut thun, die alten Namen Syntonin, Parapepton, Caseïn etc. beizubehalten, um dadurch etwa vorhandene Unterschiede, die in der Bildungsweise u. dem Materiale begründet sein können u. sind, vorläufig zu bezeichnen. — Vorstehende Arbeit wurde an dem hiesigen med.-chem. Laboratorium des Hrn. Prof. HUPPERT bereits vor längerer Zeit begonnen, konnte aber erst jetzt zum Abschlusse gebracht werden. Hrn. Prof. HUPPERT sei an dieser Stelle für seine rege Theilnahme und aufopfernde Unterstützung, die er derselben angedeihen liess, mein bester Dank ausgesprochen. (Pflüg. Arch. 12. 347; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Antheil der Gährung an der Erzielung blanker und haltbarer Biere. Hierbei kommen drei Hauptpunkte in Betracht: Die Temperatur des vergährenden Bieres und des Gährkellers, die Beschaffenheit der Hefe und die Art und Weise der Fassung des Bieres. Die in der Praxis des Braufaches geltende Regel, die Gährungen möglichst kühl zu führen, wird theoretisch damit begründet, dass jede Würze — wenn auch das Brauverfahren noch so vollkommen sei — stets eine beträchtliche Menge Glutin (schwer lösliches Eiweiss) enthalte, welches die sogenannten „Glutintrübungen" des Bieres herbeiführe. Da aber dieses bei höherer Temperatur gelöst bleibende Glutin bei niederer Temperatur unlöslich werde, so sei es leicht, dasselbe durch kalt geführte Gährung mehr oder minder als Fassgeläger aus dem Biere auszuscheiden. Eine zu starke Temperaturerniedrigung ist jedoch nicht als vortheilhaft, sondern vielmehr als nachtheilig für die normale Gährung anzusehen, und zwar deshalb, weil die Gährung dadurch bedeutend verlangsamt, also auch die kräftige Ausbildung der Hefe gehindert wird, die dann, als zu leicht im Biere schwebend, die Ursache die „Hefetrübung" ist. Die Beschaffenheit der Hefe anlangend, so darf nur eine möglichst gesunde, gährkräftige Hefe zum Anstellen verwendet werden. — Bezüglich des Fassens der Biere wird der Grundsatz aufgestellt, dass Lagerbiere nicht grün, sondern möglichst lauter zu fassen seien, und zwar besonders dann, wenn der Lagerkeller keine sehr niedrige und beständige Temperatur besitze. Weiter kommen die verschiedenen Temperaturen: des Anstellens, der Gährung, des Gähr- und Lagerkellers etc., in Betracht, ohne dass sich jedoch ein ganz sicherer Schluss aus den verschiedenartigen Beobachtungen und Erfahrungen ziehen liesse. Eine Anstelltemperatur von 4° etwa, die während der Gährung nicht höher, als auf 6—7° steigen dürfe, scheint durchschnittlich als die zweckmässigste zu gelten. Grössere Temperaturschwankungen sind zu vermeiden, indem dabei sowohl der Concentration der Würze, wie auch der Grösse der Bottiche, der Temperatur des Gährkellers, der Jahreszeit etc. beständig Rechnung getragen werden muss. (Bierbrauer; Pol. Notizbl. 31. 104.)

№ 26. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Juni 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Neue Untersuchungen über die pyrogenen Kohlenwasserstoffe u. über die Zusammensetzung des Leuchtgases, von BERTHELOT. — Kleine Mittheil. — Techn. Notizen

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Neesen, Ueber *elastische Nachwirkung*. (Pogg. Ann. **157**. 579.)

A. Winkelmann, Ueber die *Wärmeleitung der Gase*. (Pogg. Ann. **157**. 497.)

W. Holz, Einige Formveränderungen der *Leydner Batterie* und ihr Gebrauch bei *Influenzerscheinungen*, nebst Beschreibung einiger sehr schönen Entladungsphänomene. (Pogg. Ann. Suppl. **7**. 497.)

Helmholtz und **E. Root**, Ueber die *Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen*. Frühere Versuche (C.-Bl. 1874. 88) hatten HELMHOLTZ zu der Ansicht geführt, dass bei der galvanischen Polarisation nicht nur oberflächlich haftende, sondern auch tiefer in das Platin eingedrungene Theile der Gase eine Rolle spielen müssten, wovon die Möglichkeit durch die von GRAHAM am Palladium u. Platin ausgeführten Versuche schon angezeigt war. Um das Eindringen der Gase in das Platin bei der galvanischen Polarisation wirklich zu erweisen, veranlasste er ROOT im physikalischen Laboratorium der Berliner Universität durch Versuche zu ermitteln, ob der durch Elektrolyse gegen die eine Seite einer dünnen Platinplatte geführte Wasserstoff nach einiger Zeit sich auch an der entgegengesetzten Seite dadurch merkbar machen werde, dass er auch dort galvanische Polarisation hervorbringe. Diese Versuche haben in der That den erwarteten Erfolg ergeben. An die beiden entgegengesetzten Seiten eines 0,02 Mmtr. dicken und vertical gestellten Platinbleches wurden mit Siegellack die ebenen Ränder zweier Glasgefässe angekittet, welche die Gestalt von tubulirten Retortenvorlagen hatten. Die eine Oeffnung eines jeden war an die genannte Platinplatte mit Siegellack angekittet, die zweite nach oben gewendet. Die Ränder der Platinplatte ragten nach allen Seiten über die Schicht des Kittes hinaus, so dass sicher keine leitende Flüssigkeitsbrücke zwischen der einen und anderen Seite des Platins bestand. Die Glasgefässe wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, dem einige Tropfen reiner Schwefels. zugesetzt waren. Durch die oberen Oeffnungen der Gefässe ragten zwei andere Platinplatten in dieselbe hinein. Vor der Zusammensetzung des Apparates waren die drei Platinplatten durch Ausglühen und Waschen möglichst gereinigt. Um zu prüfen, ob das Platin vollkommen dicht sei, wurde eine Probe des angewendeten Platinbleches als Verschluss des einen Schenkels eines in beiden Schenkeln luftleer gemachten Manometers aufgeschmolzen. Es fand sich, dass keine merkliche Spur Luft im Laufe von zwei Monaten eingedrungen war. Da die Fortbewegung der Gase im Platin jedenfalls nur äussert langsam geschieht, und der kleine Vorrath, der bis zur jenseitigen Oberfläche gedrungen ist, leicht erschöpft werden kann, so wurde der ganze Apparat dauernd unter der ausgepumpten Glocke einer Luftpumpe gehalten, so dass nur die Zuleitungsdrähte zu den drei Platinplatten nach aussen reichten. Ferner musste vermieden werden einen auch nur kurz dauernden depolarisirenden Strom zu Stande kommen zu lassen. Es musste deshalb statt des Galvanometers ein Instrument angewendet werden, was ohne dauernden Strom den bestehenden Potentialunterschied anzeigen konnte. Hierzu erwies sich das Lippmann'sche Capillarelektrometer (Pogg. Ann. 149. 551) als sehr brauchbar. Es wurde bei den Beobachtungen das Mikroskop auf eine be-

stimmte Stelle der capillaren Glasröhre eingestellt erhalten und der Unterschied der Drucke bestimmt, welche nöthig waren, um bei alternirender Verbindung der beiden Pole des Elektrometers mit den beiden Platinplatten die Quecksilbersäule in der capillaren Röhre bis an denselben Theilstrich zu führen. Positive Druckdifferenz zeigt im Folgenden ein positiveres Potential in der Platte B als in der Platte C an. Der Druckunterschied 1 entspricht etwa dem von $^1/_{200}$ eines Daniell'schen Elementes. Nachdem der Apparat zusammengesetzt war, liess man die drei Platinplatten zunächst 18 Stunden lang unter sich und mit der Erde in leitender Verbindung, um die Reste älterer Polarisationen zu beseitigen. Dann wurden sie von einander und von der Erde isolirt, und es wurde nun 14 Tage lang täglich die elektromotorische Kraft zwischen der mittleren B und einer der äusseren C untersucht, um zu ermitteln, ob aus anderen Ursachen schnelle Aenderungen der Polarisation zu erwarten wären. Die Kraft fiel während der ersten Hälfte dieser Zeit von 4,83 bis 0,40 und stieg dann allmälig auf 1,37, um gegen den Schluss der genannten Periode wieder zu sinken, die Aenderungen geschahen aber langsam und ohne schnelle Sprünge. Es zeigte sich nun, dass wenn auch nur fünf Minuten lang zwei Daniell'sche Elemente zwischen der einen äusseren Platte A und der mittleren B geschlossen wurden, welche Wasserstoff gegen die Platte B führten, eine Aenderung im elektromotorischen Verhalten der anderen Seite von B gegen die zweite äussere Platte C eintrat. So war z. B. in einer Versuchsreihe unmittelbar vor dem Schlusse des Stromes durch A und B die Druckdifferenz zwischen B und C —0,6 gewesen. Nach einer Durchströmung von 5 Minuten Dauer, wobei die Platte C elektrisch isolirt blieb, war die Druckdifferenz +5,2, stieg dann bei isolirten Platten im Laufe der nächsten 3 Stndn. auf 17,1, und war 18 Stndn. später wieder —3. In anderen Versuchen wurde der Strom zwischen A und B 12 oder 18 Stunden lang geschlossen. Dann war der Potentialunterschied zwischen B u. C gleich nach Unterbrechung jenes Stromes am grössten u. nahm in den darauf folgenden Stunden allmälig ab. Wenn der Strom zwischen A und B die entgegengesetzte Richtung erhielt, so dass er den Sauerstoff gegen B drängte, so trat auch auf der anderen Seite von B mit derselben Schnelligkeit und zum Theil mit derselben, zum Theil selbst mit grösserer Intensität der entgegengesetzte Erfolg ein, als bei der früheren Wasserstoffpolarisation. Ob dieser Unterschied in der Grösse der beobachteten Wirkung nicht durch die vorausgegangene Wasserstoffpolarisation bedingt ist, lässt sich aus den bisher vorliegenden Versuchen nicht entscheiden. Da zuweilen der Zustand der Platten B und C durch Schliessung derselben zum Kreise ausgeglichen worden ist, kann eine merkliche Menge Wasserstoffes dabei auch auf C übertragen worden sein, und davon die stärkere Wirkung des mit Sauerstoff polarisirten B herrühren. Ueberhaupt scheiterten quantitative Bestimmungen der Wirkung zunächst daran, dass die einmal in die Platte hineingetriebenen Gasmengen in deren Innerem sich nur sehr langsam ausgleichen und auch nur langsam wieder entfernt werden können. Uebrigens zeigt sich die Wirkung auch ganz deutlich bei Anwendung von nur einem Daniell'schen Elemente zwischen A und B, und andererseits war die Wirkung von zwei Bunsen'schen Elementen nur unbedeutend grösser als von zwei Daniells. Das letztere kann seinen Grund darin finden, dass bei eintretender elektrolytischer Gasentwickelung die entweichenden Theile der Gase sich der Kraft entziehen, welche sie in das Platin hineindrängt und daher weitere Verstärkung der elektromotorischen Kraft wohl die Wasserzersetzung vermehrt, aber nicht oder nur wenig die Eindrängung der Gase in das Platin steigert, wie ja auch bekannt ist, dass die Polarisation der Platten, sobald es einmal bis zur Gasentwickelung gekommen ist, nur wenig höher gesteigert werden kann. Wurden die Platten B und C für kurze Zeit leitend verbunden, nachdem B von A her mit Gas beladen war, so war unmittelbar nach Unterbrechung dieser Leitung der Potentialunterschied zwischen beiden gleich Null, stieg dann aber wieder an nach derselben Seite, nach welcher er vor der leitenden Verbindung bestanden hatte, in ganz ähnlicher Weise, wie dies zu geschehen pflegt, wenn die beiden Platten durch einen direct durch sie geleiteten elektrischen Strom polarisirt worden sind. Dieses Wiedererscheinen einer vorher bestandenen Polarisation hat Helmholtz schon früher dadurch zu erklären gesucht, dass der depolarisirende Strom nur aus der oberflächlichsten Schicht des Platins die Gase wegnimmt, und später neue Gasvorräthe aus der Tiefe zur Oberfläche dringen. Dies geschieht also in derselben Weise, wenn der ganze Gasvorrath von der anderen Seite hergekommen ist. Versuche, welche Root mit einem passend abgeänderten Apparate anstellte über die Frage, ob freier Wasserstoff, der mit der abgewendeten Seite von B in Berührung war, während freier Sauerstoff an der abgewendeten Seite von C sich befand, die Platten durchdringe und auf der anderen Seite polarisire, gaben keine hinreichend deutlichen Resultate. In diesen Fällen fehlt eben die elektrische Kraft, welche die positiven Wasserstoffmoleküle in das Platin hineinpresst. (Berl. Monatsber. 1876. 217.)

H. Krüss, Ueber die Tiefe der *Bilder bei optischen Apparaten.* (Pogg. Ann. **157.** 469.)

A. Terquem, Studium der Farben dünner Blättchen mittels der Plateau'schen Glycerinflüssigkeit. (Pogg. Ann. **157.** 635.)

R. König, *Stimmgabel* mit veränderlichem Ton. (Pogg. Ann. **157.** 621.)

E. Girouard's *elektrische Lampe mit unabhängigem Regulator.* (Pol. J. **220.** 281.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, Ueber die *pyrogene Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks* und über die *Flüchtigkeit der Ammoniaksalze.* Das salpetersaure Ammoniak schmilzt bei 152° u. beginnt sich bei 210° zu zersetzen. Während dessen steigt die Temperatur des geschmolzenen Salzes höher und höher, ohne dass bis gegen 300° ein Stillstand des Thermometers Statt findet. Wenn man die Erhitzung noch weiter fortsetzt, so wird die Zersetzung explosiv. Dies charakterisirt die Zersetzung als eine exothermische, was auch im Einklange mit den calorimetrischen Messungen des Vf's. steht, nach welchen sich für die Bildung des Stickoxyduls nach der Gleichung

$$NO_6H,NH_3 \text{ geschmolzen} = 2\,NO + 2\,H_2O_2 \text{ Gas} \qquad +46 \text{ Cal.}$$

berechnen. Die Menge des entbundenen Stickoxyduls bleibt indess immer hinter der Theorie zurück wegen der anscheinenden oder wirklichen Flüchtigkeit des salpetersauren Ammoniaks. Der Unterschied kann sehr beträchtlich werden, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet und dafür sorgt, dass die an den kälteren Theilen des Apparates sublimirenden Salzmengen nicht wieder zurückfallen. Man kann übrigens das Salz auch ohne bedeutendere Zersetzung sublimiren, indem man es in einer Schale schmilzt, die Schale mit Fliesspapier bedeckt und darüber einen Cylinder aus Cartonpapier stellt, der mit Glasstücken gefüllt ist. Man erhitzt im Sandbade und sorgt dafür, dass die Temperatur des geschmolzenen Salzes 190—200° nicht übersteigt. Auf diese Weise kann man einen grossen Theil des Salzes in Form schöner glänzender Krystalle gewinnen, welche sich an den Wänden der Schale und an der unteren Fläche des Fliesspapieres absetzen. Ein Theil durchdringt das Papier und condensirt sich an den Glasstücken in Form eines weissen Rauches. Die Temperatur des Papieres kann, ohne dass es zerstört wird, auf 120—130° steigen. Dieser Versuch bietet ein gewisses Interesse dar, weil er zeigt, dass in der Natur das salpetersaure Ammoniak verflüchtigt werden kann, ohne sich vorher in Ammoniak und Salpetersäure zu zersetzen, um sich später wieder zu verbinden. Denn wenn eine solche Zersetzung Statt fände, so wäre nicht zu begreifen, wie das Papier mit Salpetersäurehydrat in Berührung bei einer Temperatur über 130° nicht angegriffen werden sollte. (C. r. 82. 932.)

H. P. Armsby, Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk.* Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sollen den Einfluss verschiedener Bedingungen, insbesondere den der Temperatur u. der Zeit, auf die Wechselwirkung zwischen 1 Molekül Schwefelsäure und 1 Mol. phosphorsaurem Kalk, $Ca_3(PO_4)_2$, feststellen. Zu den Versuchen diente mässig verdünnte Schwefelsäure, welche in 1 C.-C. 0,8605 (SO_4) enthielt; der angewandte phosphorsaure Kalk war durch Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung mittels phosphorsauren Natrons ($Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$) erhalten und mit kaltem Wasser ausgewaschen; nach einer Analyse enthielt derselbe: Ca 33,73 p. c. und PO_4 53,82 p. c. Ungeachtet das Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrate fortgesetzt wurde, enthielt der Niederschlag noch Spuren löslicher Phosphorsäure (wahrscheinlich phosphorsaures Natron).

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass eine gewogene Menge $Ca_3(PO_4)_2$ (gewöhnlich etwa 5 Grm.) in einer Reibschale mit der entsprechenden Schwefelsäuremenge gemischt und dann verschiedenen Bedingungen ausgesetzt wurde.

Vers. I. Das Gemisch wurde 2½ Stunden lang bei 100° digerirt.
" II. " " " " " " " gewöhnl. Temperatur digerirt
" III. " " " " " " " " " "
" IV. " " " " " " " " " "
" V. " " " 5 Minuten " " " " "

Nachdem abfiltrirt und der Niederschlag bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen war, wurde das Filtrat auf 500 C.-C. verdünnt. In einer Portion von 50 C.-C. wurde der Kalk nach Zusatz von Alkohol durch Schwefelsäure gefällt und bestimmt, im Filtrate die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt. In einer zweiten Portion von 50 C.-C. wurde die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Zusammensetzung des ungelösten Theiles wurde in einigen Fällen direct durch eine ähnliche Analyse der salzsauren Lösung, in anderen indirect, durch Differenz, ermittelt. — Bei der Berechnung der analytischen Resultate wurde die in Lösung befindliche Schwefelsäure als mit dem Kalke in Verbindung betrachtet, der übrige Kalk in Verbindung mit Phosphors. als saures Salz $CaH_4(PO_4)_2$. Der geringe Ueberschuss an Phosphorsäure wurde als frei angenommen. Im unlöslichen Theile wurde ebenfalls Schwefelsäure in Verbindung mit Kalk, der Ueberschuss des letzteren in Verbindung mit Phosphorsäure als neutraler und einfach phosphorsaurer Kalk, $Ca_3(PO_4)_2$ und $CaHPO_4$, angenommen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate, auf 10 Grm. reinen $Ca_3(PO_4)_2$ berechnet, zusammengestellt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandt					
$Ca_3(PO_4)_2$	10,000 Grm.	10,000	10,000	10,000	10,000
H_2SO_4	3,143	3,748	3,209	3,209	3,209
In Lösung.					
$CaSO_4$	2,124	2,459	2,960	1,140	—
$(CaH_4)(PO_4)_2$	0,837	1,277	1,334	0,850	3,562*
H_2PO_4	0,309	0,343	0,152	0,448	—
Unlöslich.					
$CaSO_4$	2,168	2,784	1,504	3,466	—
$CaHPO_4$	6,467	6,120	5,415	5,493	—
$Ca_3(PO_4)_2$	1,065	0,803	1,899	1,947	—

Man bemerkt leicht, dass die Menge von $CaH(PO_4)$ wächst, die von $CaH_4(PO_4)_2$ abnimmt, je länger das Gemisch steht und je höher die Einwirkungstemperatur ist. Wenn die Reaction nach der folgenden Gleichung:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

verläuft, so muss 1 Mol. Schwefelsäure 1 Mol. Phosphorsäure, also ein gleiches Gewicht in Lösung bringen.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen löslicher Phosphorsäure berechnet; theoretisch sollten nach obiger Gleichung 100 p. c. erhalten werden.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandter $Ca_3(PO_4)_2$	2,784	2,972	4,377	4,377	4,377
Angew. H_2SO_4	0,875	1,113	1,405	1,405	1,405
Gefundene H_3PO_4	0,282	0,420	0,555	0,507	1,305
In Proc. berechnet H_3PO_4	32,2	37,7	39,5	36,1	92,8

Um sicher zu sein, dass die bedeutenden Differenzen nicht durch unvollkommenes Auswaschen hervorgebracht sind, wurde eine zweite Versuchsreihe in folgender Weise ausgeführt: Zu dem mit Wasser angerührten phosphorsauren Kalk wurde die Schwefelsäure hinzugefügt, das Gemisch gut geschüttelt und dann folgenden Bedingungen ausgesetzt:

Bei Versuch I stand das Gemisch 3 Stunden lang bei 100°
" " II " " " 3 " " " 20°
" " III " " " 1/2 " " " 20°
" " IV " " " 5 " " " 20°

Der Niederschlag wurde sodann mittels der Luftpumpe abfiltrirt u. so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Magnesiamixtur kaum getrübt wurde. Die Phosphorsäure wurde im Filtrate durch Fällen mit molybdänsaurem Ammon etc. bestimmt.

	I.	II.	III.	IV.
Angewandter $Ca_3(PO_4)_2$	1,751	1,751	1,751	1,751
Angewandter H_2SO_4	0,438	0,438	0,438	0,438
Gefundene H_3PO_4	0,172	0,200	0,209	0,415
Procente der theoretischen H_3PO_4	39,2	45,6	47,7	94,7

Um die Grösse eines möglicher Weise durch ungenügendes Auswaschen bedingten Fehlers zu ermitteln, wurde der unlösliche Theil von Versuch I weiter ausgewaschen, in dem 250 C.-C. betragenden Filtrate die Phosphorsäure bestimmt; ihre Menge betrug 0,013 Grm. Vielleicht rührt dieselbe daher, dass das Phosphat $CaHPO_4$ selbst nicht ganz unlöslich ist.

Nach den obigen Versuchen scheint die Reaction zwischen gleichen Molekülen phosphorsauren Kalk und Schwefelsäure in zwei Phasen zu verlaufen:

I. Zuerst wirkt die Schwefelsäure auf die Hälfte des phosphorsauren Kalkes ein unter Bildung von löslichem Phosphate, $CaH_4(PO_4)_2$, nach der Gleichung:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Ob bei dieser Reaction auch freie Phosphorsäure entsteht, lässt sich durch obige Versuche nicht entscheiden.

II. Sodann wirkt das Phosphat $CaH_4(PO_4)_2$ auf die andere Hälfte des phosphorsauren Kalkes in der von Piccard (Zeitschr. Chem. 2. 545) angegebenen Weise ein, indem das unlösliche einfach saure Phosphat $CaHPO_4$ entsteht:

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4CaH(PO_4).$$

---

*Bei Versuch V wurde nur die lösliche Phosphorsäure bestimmt.

Wie die längere Dauer der Einwirkung, so scheint auch eine Erhöhung der Temperatur die letztere Reaction zu begünstigen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 333.)

M. A. Greiner, Ueber die *Definition des Stahles*. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 175.)

C. Friedel und **J. Guérin**, Ueber verschiedene *Stickstoffverbindungen des Titans*. (C. r. **82**. 972; C.-Bl. 1876. 114.)

Ant. Guyard (**H. Tamm**), Zur Geschichte des *Vanadins* und seiner Salze. (Bull. Soc. chim. Par. [N. S.] **25**. 350.)

4. Organische Chemie.

Const. Councler, Ueber *Borsäureallyläther*. Derselbe entsteht, wenn man Bortrichlorid in absoluten Allylalkohol leitet. Die Formel ist $B(OC_3H_5)_3$. Er bildet eine dem entsprechenden Aethyläther sehr ähnliche farblose Flüssigkeit, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt, angezündet mit grüner russender Flamme brennt und von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Borsäure zersetzt wird. (Ber. Chem. Ges. **9**. 485.)

V. Meyer und **M. Lecco**, *Synthese der Propylnitrolsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 395.)

Ant. Fleischer, Ueber *Cyansäureverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 436.)

W. Michler, Ueber *mehrfach substituirte Harnstoffe:* Unsymmetrischer Diphenylharnstoff, Triphenylharnstoff, Phenyläthylharnstoffchlorid, Tetraphenylharnstoff. (Ber. Chem. Ges. **9**. 396.)

G. Gerlich, Ueber die *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumcyamid*. Von den Derivaten des Cyanamids sind bisher nur solche genauer bekannt geworden, welche Metalle oder Alkoholradicale enthalten. Vf. beabsichtigte nun durch seine Versuche insbesondere ein Cyamid darzustellen und genauer zu untersuchen, welches ein Säureradical (Benzoyl) an Stelle von Wasserstoff enthält. Wenngleich es ihm nicht gelungen ist, das Benzoylcyamid rein abzuscheiden, so sind doch bei diesen Untersuchungen folgende beachtenswerthen Resultate erlangt worden: 1. Benzoylchlorid und Cynamid wirken weder bei Gegenwart von Aether noch für sich erhitzt in der Weise aufeinander ein, dass durch Wechselzersetzung Benzoylcyamid entstünde. — 2. Benzoylchlorid u. trockenes Natriumcyamid geben Benzoylammelin, Benzonitril, Kohlensäure und Chlornatrium nach der Gleichung:

$$4CyNHNa + 4C_6H_5COCl = \begin{cases} CyOH \\ CyNHC_6H_5CO \\ CyOH_2 \end{cases} + 3CyC_6H_5 + CO_2 + 4NaCl.$$

Natriumcyamid — Benzoylchlorid — Benzoylammelin — Benzonitril.

3. Benzoylchlorid und Natriumcyamid bei Gegenwart von Aether geben Benzoylcyamid und Chlornatrium. — 4. Benzoylcyamid zersetzt sich schon bei seiner Bildung u. in ätherischer Lösung theilweise in Kohlensäure, Benzonitril und Cynamid nach:

$$2CyNH.C_6H_5CO = CyNH_2 + 2CyC_6H_5 + CO_2$$

Benzoylcyamid — Cyanamid — Benzonitril

5. Benzoylcyamid polymerisirt sich bei längerer Digestion seiner ätherischen Lösung theilweise zu *Tribenzoylmelamin*, $(CyNHC_6H_5CO)_3$. — 6. Benzoylammelin zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Cyanamid und Benzonitril. — 7. Tribenzoylmelamin giebt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin nach der Gleichung:

$$6(CyNHC_6H_5CO)_3 = 6CO_2 + 6CyH + 6CyC_6H_5 + 3(CyNHC_6H_5CO)_2 + 2\left(C\begin{cases} NH \\ NC_6H_5 \end{cases}\right)_3$$

Tribenzoylmelamin — Dibenzoyldicyandiamid — Pseudotriphenylmelamin.

8. Benzoylcyamid in ätherischer Lösung mit Natriumalkoholat versetzt giebt Natriumbenzoylcyamid. — 9. Natriumbenzoylcyamid zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril u. cyansaures Natron.

Wenn man nach diesen Resultaten die Eigenschaften des Cyanamids und seiner bisher bekannt gewordenen Derivate erwägt und dieselben mit den Eigenschaften der Harnsäure, welche ja von vielen auch als Abkömmling des Cyanamids, als Tartroncyamid, aufgefasst wird, so sieht man leicht, dass hier von einer Aehnlichkeit nicht wohl die Rede sein kann. Während das Cyanamid und alle seine bisher bekannt gewordenen Derivate, sowohl die mit alkoholischen, als die mit sauren Radicalen in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind u. sich leicht polymerisiren, überhaupt sehr veränderliche Körper sind, ist die Harnsäure (u. ebenso ihre natürlichen Verwandten Xanthin, Sarkin, Guanin) in den genannten Lösungsmitteln gar nicht, oder doch äusserst schwer löslich; sie zeigt auch nicht die geringste Neigung, sich zu polymerisiren, sie ist im Gegentheil ein sehr beständiger Körper.

Frisch dargestellt bilden die Cyanamide dicke, zähe, neutrale Syrupe, sind nur langsam oder schwierig zum Krystallisiren zu bringen u. besitzen alle sehr niedrige Schmelzpunkte; Harnsäure dagegen besitzt einen deutlich ausgesprochenen sauren Charakter, ein gutes Krystallisationsvermögen und einen hohen (Zersetzungs-) Schmelzpunkt. Die Art der Zersetzung beim Erhitzen, wie auch die der resultirenden Producte einerseits bei den Cyanamiden, andererseits bei der Harnsäure entbehren jeder Denkbarkeit einer Analogie. Schliesslich gedenkt Vf. einer Beobachtung, die er bei Gelegenheit der Darstellung des Cyanamids (durch Desulphhydrirung von Sulphoharnstoff mittels alkalifreien Quecksilberoxyds bei niedriger Temperatur) zwei Mal gemacht hat, indem er dabei einen Körper erhielt, der zwar nicht in völlig reinem Zustande hergestellt werden konnte, aber doch aller Wahrscheinlichkeit nach *Quecksilbersulphoharnstoff*, $NHg\Theta SNH_2$, war. Hiernach gewinnt die bereits früher von Drechsel (J. prakt. Chem. [2] 11. 299) ausgesprochene Ansicht an Wahrscheinlichkeit, nach welcher die Desulphhydrirung des Sulphoharnstoffes in zwei Phasen vor sich gehe, nämlich:

$$1.\ NH_2\Theta SNH_2 + Hg\Theta = NHg\Theta SNH_2 + H_2\Theta$$
$$2.\ NHg\Theta SNH_2 = HgS + \Theta NNH_2.$$

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] 13. 270.)

O. Wallach und **Th. Huth**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulphosäuren.* Forts. von 1875. 260. (Ber. Chem. Ges. 9. 424.)

W. Smith, Ueber ein bequemes Verfahren zur Erlangung *condensirter Kohlenwasserstoffe.* Um Isodinaphtyl (1871. 97) mit besserer Ausbeute darzustellen, versuchte Vf. auf Vorschlag von Merz den Naphtalindampf nicht für sich allein, sondern zusammen mit flüchtigen und leicht reducirbaren Metallchloriden durch ein lebhaft glühendes Glasrohr zu leiten, wobei zu erwarten war, dass die Chloride in den Condensationsprocess des Naphtalins eingreifen u. so aus der Salzsäure reichliche Mengen von Isodinaphtyl entstehen würden. Dies hat sich in der That unter Anwendung von Antimontrichlorid bestätigt:

$$6C_{10}H_8 + 2SbCl_3 = Sb_2 + 6HCl + 3\ \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ | \\ C_{10}H_7 \end{matrix}.$$

Die Ausbeute war eine sehr befriedigende. Zinntetrachlorid wirkt noch leichter ein; es bilden sich Chlorwasserstoff, Zinnchlorür, metallisches Zinn, Isodinaphtyl, aber ausserdem, wie es scheint, auch stets gechlorte Producte. — Wie das Isodinaphtyl, so entstehen nach diesem Verfahren auch andere Kohlenwasserstoffe um vieles leichter, z. B. Diphenyl aus Benzol und Zinnchloriddampf. (Ber. Chem. Ges. 9. 467.)

E. Wroblewsky, Die *Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols.* (Ber. Chem. Ges. 9. 495.)

A. Pabst, Ueber *Amyltoluol*, $C_6H_4(CH_3)(C_5H_9)$. Dasselbe erhielt Vf. durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Amylchlorid und Toluol. Es siedet bei 203—205° (nicht corr.), bleibt bei —20° noch flüssig; spec. Gew 0,8945 bei 0°; Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 70° 0,0008. Bei der Oxydation giebt es keine Terephtalsäure und scheint von dem von Fittig u. Bigot aus festem Bromtoluol, Amylbromür u. Natrium erhaltenen Producte zu differiren. Das Bromderivat ist ein farbloser, in der Kälte nicht krystallisirbarer Körper. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 24. 337.)

J. Dünner, Ueber das Product der Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff auf das Orthoamidophenol.* Man erhielt eine Substanz von der Zusammensetzung eines Oxyphenylsenföles $C_7H_5NS\Theta$ und die Reaction sollte wohl im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{\Theta H}_{NH_2} + CS_2 = C_6H_4{<}^{\Theta H}_{H\,=\,\Theta\,=\,S} + H_2S$$

Statt gefunden haben. Die Eigenschaften der erhaltenen Substanz sind indess nicht diejenigen eines Senföles und es scheint nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper ein polymerisirtes u. dadurch in der Reactionsfähigkeit beeinträchtigtes Oxyphenylsenföl sei. (Ber. Chem. Ges. 9. 465.)

F. A. Flückiger, Ueber *Carvol*, den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Kümmelöles, $C_{10}H_{14}\Theta$, und sein Vorkommen in der Natur. (Ber. Chem. Ges. 9. 468.)

Al. Brückner, *Oxydation des Isoxylols* (aus Steinkohlentheeröl) durch verdünnte Salpetersäure *zu Metatoluylsäure.* (Ber. Chem. Ges. 9. 405.)

Al. Brückner, *Monobromparatoluylsäure* aus Paratoluylsäure u. Brom. (Ber. Chem. Ges. 9. 407.)

Aug. Bernthsen, Zur Kenntniss der *Amidine einbasischer organischer Säuren:* Phenylacetamimid, Phenylacetmonophenylamimid, Phenylacetmonotolylamimid, Benzenylmono-

phenylamimid, Benzenyldiphenylamimid, Benzenylmonotolylamimid, Benzenylditolylamimid. (Ber. Chem. Ges. 9. 429.)

Fr. Palm, Ueber β-*Naphtylamin.* (Ber. Chem. Ges. 9. 499.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Struve, Ueber *Gase in den Früchten.* Bezug nehmend auf die Beobachtung von G. Lechartier und F. Bellamy über die Gährung der Früchte (1874. 758) macht Vf. auf einige ähnliche Erscheinungen aufmerksam, die er im Verlaufe einer grösseren Arbeit: „Ueber osmotische Erscheinungen bei Pflanzen- und Thierzellen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether" zu beobachten Gelegenheit hatte. Behandelt man junge Weinblätter in einem geeigneten Apparate mit Aether, so findet augenblicklich eine mehr oder weniger starke Gasentwickelung Statt. Mit der weiteren Entwickelung der Blätter nimmt diese Erscheinung ab, um schliesslich bei Herbstblättern vollständig aufzuhören. Werden in gleicher Weise Weintrauben mit Aether behandelt, so findet durchaus keine Gasentwickelung Statt. Hieraus darf man aber ja nicht schliessen wollen, dass in den Beeren keine Luft eingeschlossen sei. Dieses wäre durchaus falsch. Giebt man nämlich eine Weintraube in ein Glas mit luftfreiem, destillirtem Wasser, so dass sie vollständig von Wasser überdeckt ist, und bringt man dann dieses Glas unter die Luftpumpe, so sieht man bei vorsichtigem Auspumpen der Luft aus den einzelnen Beeren sich mehr oder weniger rasch einzelne Gasblasen entwickeln. Hört man mit dem Pumpen auf, so entweichen auch keine Gasblasen mehr. Beginnt man nach einigen Stunden wieder das Pumpen, so findet wiederum eine mehr reichliche Gasentwickelung Statt. Hat man nun noch den ganzen Apparat so hergerichtet, dass die ausgepumpte Luft durch einen Liebig'schen Kaliapparat, der mit Barytwasser gefüllt ist, hindurchstreichen muss, so findet in diesem eine überaus starke Trübung statt, ein Zeichen von ausgeschiedener Kohlensäure. Gehen Anfangs noch einzelne Gasblasen durch den Absorptionsapparat ganz hindurch, so werden die späteren vollständig absorbirt. Diese Entwickelung von Kohlensäure dauert lange fort, und wenn man nur vorsichtig mit dem Auspumpen ist, so kann man es dahin bringen, dass keine einzige Beere platzt. Alle Beeren schwellen etwas auf, es findet ein osmotischer Process mit dem Wasser Statt, und im Innern vieler gut erhaltener Beeren bemerkt man nach einiger Zeit eine Luftblase. Wenn man schliesslich den Versuch unterbricht, so findet man im Wasser Spuren von Alkohol mit Hefenzellen. Nimmt man dagegen die mikroskopische Untersuchung der einzelnen ganzen Beeren vor, so findet man im Innern derselben keine Hefenzellen, wenngleich aus dem Innern derselben auch Alkohol abgeschieden werden kann. Sowie aber die Beere zerplatzt war, so zeigen sich zumal auf der ausgeplatzten Stelle Hefenzellen in reichlichster Menge. Während Wochen lässt sich dieser Process ohne Unterbrechung fortsetzen, und erst schliesslich treten im Wasser, das trübe wird, Schimmelbildungen ein. In diesem Versuche findet man eine neue Bestätigung der von Doppeng und dem Vf. im Jahre 1847 schon ausgesprochene Ansicht über die Bedeutung der Hefenzellen für die Trauben. (Ber. Chem. Ges. 9. 501.)

E. Durrwell, Ueber die *Absorptionskraft des Bodens.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 25. 202.)

E. Fremy u. **P. P. Dehérain,** Untersuchungen über die *Zuckerrüben.* (C.-r. 82. 943.)

E. Heckel, Ueber das *Bankul-Oel.* Der Bankul (Aleurites triloba Forst., Aleurites ambinux Pers., Croton Moluccanum L.) ist ein den Euphorbiaceen angehörender u. in den Tropen sehr verbreiteter Baum. Er wächst wild und massenweise auf den Molukken und vielen Inseln des grossen Oceans (Sandwich, Tahiti, Neukaledonien, Fidji etc.), wurde auf die Antillen und auf Reunion übergesiedelt, und namentlich sind es diese beiden Kolonien, welche uns seine Producte liefern. Der am meisten verwendete und interessante Theil dieses Baumes ist die Frucht, welche einer Nuss sehr ähnelt, und deren Kern in reichlicher Menge ein fettes Oel enthält, welches drastisch purgirend wirken soll. Die Erfahrungen des Vf.'s widersprechen entschieden dieser Angabe, und vermag er nicht einmal dasselbe mit dem Ricinusöl in Parallele zu stellen. In keinem Falle wurden ernstliche Wirkungen wahrgenommen, wenn man die Dosis nicht bis auf 80 Grm. steigerte, 60 Grm. riefen nur gelindes Abführen herbei. Berechtigt dies zu der Annahme, dass das Bankulöl anders sich verhält wie jedes andere Fett? Wirkt das Olivenöl, das Mandelöl etwa anders in jener Dosis? Das durch Pressen bereitete Bankulöl enthält nach des Vf.'s Untersuchungen keinen von den harzigen Körpern, welche man in dem Oele des Croton Tiglium, der Jatropha Curcas und der Fontainea Pancheri nachgewiesen hat, und die brechend und purgirend wirken. Aber sowie z. B. der Ricinussame ungleich heftiger purgirend wirkt, als das daraus gepresste Oel, denn mit einem einzigen Samen kann man mehr erreichen, als mit 30 Grm. Oel, ebenso ist es keineswegs gleichgültig, ob man das gepresste Bankulöl, oder den Pressrückstand einnimmt. Als Vf. nämlich den letzteren mit Weingeist behandelte, den Auszug verdunstete und den dabei verbliebenen Rückstand jenem Oele zusetzte, so wirkte dasselbe nun stark abführend. Auch bei der Untersuchung der Fontainea Pan-

cheri hat Vf. gefunden, dass ein grosser Unterschied besteht zwischen dem durch Pressen und dem durch Extraction mit Aether etc. gewonnenen Oele des Samens dieser Pflanze, denn ersteres verhält sich milde, letzteres dagegen drastisch.

Hieran knüpft Vf. noch folgende Mittheilung. Auf Neukaledonien versuchte man das Bankulöl als Beleuchtungsmaterial auf dem Leuchtthurme zu verwenden, stiess aber dabei auf wesentliche Hindernisse. Durch das Oel wurden nämlich die weissblechernen Dochtcylinder rasch zerfressen; man ersetzte sie dann durch platinene, welche zwar länger hielten, aber doch auch nicht unangegriffen blieben. Bis jetzt ist es weder gelungen, die Natur des hier so nachtheilig wirkenden Oelbestandtheiles zu ermitteln, noch denselben aus dem Oele zu entfernen. (Ztschr. d. allg. öst. Ap.-Ver.; Pharm. C.-H. **15**. 29.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Klien, Beiträge zur Kenntniss des *Gypses*. (Pogg. Ann. **157**. 611.)

Websky, Ueber *Isomorphie und chemische Constitution von Liëvrit, Chumit und Chondrodit*. (Berl. Monatsber. 1876. 201.)

Terreil, *Analyse eines magnetischen natürlichen Platins* von Nischne-Tagilsk (Ural). Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Platin mit Spuren von Iridium	81,02
Osmiridium u. in Königswasser unlösliche Platinmetalle	3,33
Silber	Spuren
Kupfer	3,14
Eisen	8,18
Nickel	0,75
Chromeisen	3,13
Kieselerde	0,13
Silicate	Spuren
	99,68

Mit Königswasser behandelt hinterlässt das Mineral einen unlöslichen Rückstand, der aus Osmiridium, Chromeisen und einem Silicat besteht. Letzteres wurde durch Schmelzen mit Kali getrennt, wobei das Osmiridium u. das Chromeisen unangegriffen blieben. Eine letzte Behandlung dieses Rückstandes mit einem Gemenge von schmelzendem Kali und Salpeter diente zur Bestimmung des Chromeisens. Die Gegenwart von Nickel in den Platinerzen ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden und die verhältnissmässig beträchtliche Menge, welche sich in dem magnetischen Platin von Nischne-Tagilsk findet, ist deshalb von besonderem Interesse. (C. r. **82**. 1116.)

Des Cloizeaux, Ueber die Existenz, die optischen und krystallographischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des *Mikroklins*, einer neuen Species von triklinischem Kalifeldspath. (C. r. **82**. 885.)

Domeyko, Ueber den *Daubréit*, eine neue Mineralspecies. Die Proben dieses Minerals, welche Vf. untersuchte, waren von Cerro de Tazna, aus der Wismuthmine von Constancia in Bolivia. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Wismuthoxychlorürs, $(Bi_2O_3)_4Bi_2Cl_3$. (C. r. **82**. 922.)

J. L. Smith, Untersuchungen über *Kohlenstoffverbindungen in Meteoriten*. Vf. hat der Pariser Akademie eine ausführliche Beschreibung seiner Beobachtungen über den Schwefelkohlenwasserstoff gegeben, dessen bereits kurz (S. 87) gedacht ist. Wenn der Rückstand, welcher diese Verbindung enthält, vollkommen trocken ist, so ist er geruchlos; beim Befeuchten mit Wasser löst sich eine kleine Menge, wobei ein starker Geruch nach Assa foetida auftritt. Von Neuem im Wasserbade getrocknet verschwindet dieser Geruch, eine neue Befeuchtung mit Wasser bringt ihn abermals hervor. Dieses Experiment lässt sich mehr als 12 Mal mit derselben Menge Substanz wiederholen. Die Verbindung kommt in zu geringen Mengen vor, als dass man ihre wahre Natur genau feststellen könnte. Allein es lässt sich annehmen, dass sie dem Aethylsulphhydrat, $C_4H_6S_4$, oder dem Aethylpentasulphid, $C_4H_6S_5$, nahesteht. — Ferner hat Vf. die graphitartige und kohlenhaltige Substanz der schwarzen Meteoriten untersucht. Dieselbe ist kein Humus, sondern nähert sich mehr dem Kohlenhydrate, welches Schützenberger u. Bourgeois kürzlich (1875. 387) aus Spiegeleisen gewonnen haben. (C. r. **82**. 1042.)

Neue Untersuchungen über die pyrogenen Kohlenwasserstoffe und über die Zusammensetzung des Leuchtgases,

von

BERTHELOT.

Das Leuchtgas bietet für das Studium der pyrogenen Kohlenwasserstoffe ein ganz besonderes Interesse, weil es die Producte verschiedener Reactionen enthält, welche zwischen diesen Körpern bei Rothglühhitze Statt finden können. Nun aber zeigt die Theorie der pyrogenen Körper, dass fast alle Kohlenwasserstoffe bei dieser Temperatur entstehen müssen, von dem Momente an, wo Acetylen und Wasserstoff gleichzeitig vorhanden sind; alle diese Kohlenwasserstoffe stehen nach des Vf's. Untersuchung (Synth. chim. 219. 1876) durch bestimmte Transformationsgesetze und durch Gleichgewichtszustände unter einander in Beziehung, so dass die Existenz irgend eines bei Rothglühhitze die successive Bildung der anderen nothwendig zur Folge haben muss. Eine eingehende Untersuchung des Leuchtgases liefert für diese Theorie neue Stützen. In der That weist dieselbe die Gegenwart von Benzol, $C_{12}H_6$, Propylen, C_6H_6, Allylen, C_6H_4, Crotonylen, C_8H_6, und Teren, $C_{10}H_8$, und die relativen Mengen dieser Verbindungen nach.

1. *Benzol.* — Die Gegenwart von Benzol im Leuchtgase ist eine nothwendige Folge der Existenz dieses Kohlenwasserstoffes in den Destillationsproducten (Faraday, Mansfield) und der Dampfspannung (60 Mmtr. bei 15° nach REGNAULT). Wie vermindert diese Spannung auch durch die Gegenwart theerartiger Substanzen werden möge, so ist doch bekannt, dass man Benzol stets leicht nachweisen kann, wenn man das Gas durch rauchende Salpetersäure leitet, durch die es in Nitrobenzol verwandelt wird: 2—3 C.-C. Gas und ein Tropfen Säure genügen, um das Nitrobenzol an seinem charakteristischen Geruche erkennen zu lassen. Leitet man langsam 50 Lit. Gas durch 8—10 C.-C. Säure, scheidet dann das Nitrobenzol durch Wasser ab und wägt es, so lässt sich annähernd seine Menge im Gase bestimmen. Vf. hat bei verschiedenen Versuchen 2—3 Vol. Benzoldampf in 100 Vol. Pariser Leuchtgas nachgewiesen; diese Zahl ist etwas zu niedrig wegen der Schwierigkeit, durch die Säure die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes zurückzuhalten. Auch muss man dabei der Löslichkeit des Nitrobenzols in der verdünnten Säure Rechnung tragen. Das so erhaltene Nitrobenzol enthält ein wenig Toluol und einige andere Producte. In anderer Weise lässt sich das Benzol rascher und schon unter Anwendung von 15—20 C.-C. Leuchtgas bestimmen. Man nimmt einen Ballon von 15—20 C.-C. Inhalt mit weiter Oeffnung und bestimmt dessen Capacität unter den Versuchsbedingungen. Zu diesem Ende füllt man ihn in der pneumatischen Wanne mit Wasser und deplacirt dieses durch einen Luftstrom, indem man den Kolben genau vertical stellt. Hiernach füllt man eine kleine, 1—1,5 C.-C. fassende, an einem Ende geschlossene Glasröhre mit Wasser, führt dieselbe von unten her in den vertical gehaltenen Ballon u. verschliesst diesen mittels des Korkes. Darauf lässt man die jetzt noch in dem Ballon enthaltene Luft in eine graduirte, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Röhre steigen u. misst. Man wiederholt dieselbe Operation 5—6 Mal, wobei die Resultate bis auf $^1/_{10}$ C.-C., im Mittel bis auf $^1/_{20}$ C.-C. übereinstimmen müssen und erhält so die Capacität des Ballons unter den Bedingungen der Analyse. Um diese selbst auszuführen, füllt man den Ballon über Wasser mit Leuchtgas, nachdem zuvor die Kohlensäure entfernt ist, bringt die kleine Röhre mit rauchender Salpetersäure gefüllt in der beschriebenen Weise hinein und verschliesst, dann schüttelt man, wodurch sich die Benzoldämpfe in Nitrobenzol verwandeln. Nach kurzer Zeit öffnet man geschickt, bringt ein kleines Stück festen Kalis hinein und verschliesst sehr rasch. Abgesehen von dieser Operation, welche einige Uebung verlangt, damit kein merklicher Gasverlust

eintritt, ist das ganze Verfahren sehr einfach und leicht. Nach der Absorption der Salpetersäuredämpfe bringt man das Gas in die graduirte Röhre und misst. Die Verminderung des Volumens entspricht dem Dampfe des Benzols und Toluols, ausser welchem keine anderen Bestandtheile des Leuchtgases durch die Salpetersäure absorbirt werden. Das Acetylen und das ölbildende Gas finden sich nach der Analyse, vorausgesetzt, dass ihre Menge nicht einige Procent übersteigt. Vf. fand auf diese Weise bei vielfach wiederholten Versuchen 3 bis 3,5 Volumprocent Benzoldampf.

Zur Controle wurde dasselbe Gas noch mit Brom u. mit Schwefelsäure geprüft. Brom absorbirte 3,7 p. c. und ausgekochte Schwefelsäure 1,8 p. c. Von letzterer Zahl muss man aber den Wasserdampf abziehen, dessen Menge sich unter den Versuchsbedingungen auf 1,6 p. c. berechnet. Danach bleibt ein Plus von 0,2 p. c. für durch Schwefelsäure absorbirbare Kohlenwasserstoffe (Propylen, Amylen, Crotonylen etc.). Als man schliesslich den Rückstand von dieser Reaction mit Brom behandelte, wurden 3,5 p. c. absorbirt, welche Zahl mit der durch Salpetersäure erhaltenen übereinstimmt.

Hieraus folgt, dass Kohlenwasserstoffe, welche weder durch rauchende Salpetersäure noch durch Schwefelsäure, wohl aber durch Brom absorbirbar sind, nämlich Acetylen, Aethylen etc. nur in geringer Menge, nämlich höchstens bis 2 oder 3 p. m. in dem Leuchtgase enthalten sind, was mit älteren Versuchen übereinstimmt.

Es ergiebt sich somit, dass in dem Pariser Leuchtgase das Benzol nächst dem Sumpfgase in reichlichster Menge vorhanden ist. Es findet sich darin bis zu 3 Volumprocent oder 100 Grm. im Cub.-Mtr. Das Benzol repräsentirt in einem solchen Gase den in erster Linie die Leuchtkraft bedingenden Bestandtheil, obwohl das Gas nach der Entfernung der Benzoldämpfe immer noch eine geringe Leuchtkraft besitzt, jedenfalls wegen der Gegenwart einer kleinen Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, $C_{2n}H_{2n+2}$, von höherer Condensation als das Sumpfgas selbst.

Die eudiometrische Analyse durch Verbrennung des Gases liefert ganz ungenügende Resultate. Die Deutung derselben unter Annahme bestimmter Kohlenwasserstoffe, wie: Aethylen, Butylen etc., welche auf Grund solcher Analysen bis zu 4,6—8 p. c. vorkommen sollen, ist durchaus irrthümlich, weil sie sich auf eine Berechnung algebraischer Gleichungen mit mehreren Unbekannten gründet, die in Wirklichkeit nicht vorkommen.

2. *Propylen*, *Butylen*, *Allylen* etc. — Vf. hat diese Gase zu charakterisiren gesucht, indem er sie an Schwefelsäure band, um sie danach in ihre Hydrate zu verwandeln. Zu diesem Zwecke leitete er das Leuchtgas zuerst durch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure, darauf durch eine Röhre mit Bimsstein, der völlig mit Schwefelsäure imprägnirt war. In der verdünnten Schwefelsäure condensirte sich eine theerige Substanz (4—5 Grm. auf 100 Cub.-Mtr. Gas), welche erst beim Erhitzen auf 360—400° flüchtige Producte lieferte. Dieselbe ist nicht weiter untersucht; Vf. ist übrigens der Ansicht, dass sie von einer polymeren Condensation einiger leicht veränderlichen Kohlenwasserstoffe, z. B. des Diacetylens oder analoger Körper, herrührt. Die wässerige Säure selbst gab bei der fractionirten Destillation zuletzt ein wenig Aceton, nämlich ungefähr 0,25 Grm. auf 100 Cub.-Mtr. Gas. Die Existenz desselben deutet auf das Vorhandensein von *Allylen*, C_4H_4, hin, in dem es eines der Hydrate repräsentirt. Ein Theil dieses Kohlenwasserstoffes musste sich aber unter dem Einflusse der Säure in Triallylen (Mesitylen) verwandeln; dieser Antheil wurde später = 1,25 Grm. für 100 Cub.-Mtr. gefunden.

Die concentrirte Schwefelsäure trennte sich, nachdem sie aus der mit Bimsstein gefüllten Röhre ausgelaufen war, in zwei Schichten, nämlich in ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches obenauf schwamm, und in mehr oder weniger veränderte Schwefelsäure, die stark nach schwefliger Säure roch. Diese untere Schicht wurde isolirt und mit Wasser verdünnt, worauf ein klebriger, erst über 300—400° flüchtiger Kohlenwasserstoff niedergeschlagen wurde. Eine bestimmte Verbindung

liess sich hieraus nicht abscheiden, allein es ist wenig zweifelhaft, dass dieser Rückstand aus polymerisirten Producten besteht. Seine Menge betrug 25 Grm. für 100 Cub.-Mtr. Gas. Die verdünnte Säure wurde darauf mehrmals destillirt, wobei man Isopropylalkohol, gemischt mit geringen Mengen (0,5 Grm. für 100 Cub.-Mtr.) analoger Hydrate erhielt. Hieraus ergiebt sich die Gegenwart von *Propylen* in dem Leuchtgase. Der in der concentrirten Schwefelsäure nicht lösliche Antheil des Leuchtgases, welcher die oben erwähnte aufschwimmende Schicht bildete und etwa 25 Grm. für 100 Cub.-Mtr. betrug, wurde der fractionirten Destillation unterworfen u. lieferte folgende Kohlenwasserstoffe:

Benzol gemischt mit etwas Toluol	2 p. c.
Mesitylen (160—170°) $C_{18}H_{12}$	5 „
Cymol (180°) $C_{20}H_{14}$	20 „
Tricrotonylen (220—240°) $C_{24}H_{18}$	30 „
Colophen (300—320°) $C_{30}H_{24}$	32 „
Fester Rückstand bei 320°	5 „
Zwischenproducte und Verlust	6 „

Das *Benzol* wurde durch seine Reactionen erkannt. Es entstammt dem im Gase ursprünglich enthaltenen Benzoldampfe. Die übrigen Kohlenwasserstoffe präexistiren nicht in dem Leuchtgase, sondern stammen von flüchtigeren Kohlenwasserstoffen her, welche durch die Schwefelsäure umgewandelt worden sind. Das Mesitylen ergab bei der Analyse 89,7 C und 10,3 H (ber. 90 C und 10 H), siedet bei 165° und zeigte die bekannten Reactionen des Mesitylens aus Aceton. Vf. leitet den Ursprung desselben von einer Condensation des Allylens ab: $3\,C_6H_4 = C_{18}H_{12}$, welche unter dem Einflusse der Schwefelsäure Statt hat. 100 Cub.-Mtr. Gas geben ungefähr 1,25 Grm., was ungefähr einem Gehalte von 8 Volum-Milliontel Allylen entsprechen würde.

Das *Cymol* ergab 89,3 C und 10,7 H (ber. 89,5 C und 10,5 H), siedete bei 180° und zeigte dieselben Reactionen wie das Camphercymol. Es entstammt nach des Vfs. Ansicht der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure auf ein Tereben (Riban), $C_{20}H_{16}$, welches seinerseits durch Condensation eines Kohlenwasserstoffes, $C_{10}H_8$, entstanden ist: $2\,C_{10}H_8 = C_{20}H_{16}$. Dieser weit flüchtigere Kohlenwasserstoff ist im Leuchtgase enthalten und bildet das Teren oder Propylacetylen, $C_6H_6.C_4H_2$, homolog mit dem Allylen (Methylacetylen) und dem Crotonylen (Aethylacetylen).

Das *Tricrotonylen* gab bei der Analyse 88,8 C u. 11,2 H (ber. 88,9 C u. 11,1 H). Es siedet bei ungefähr 230°, wird durch rauchende Salpetersäure wie die benzolartigen Kohlenwasserstoffe gelöst und ist isomer mit dem Triäthylbenzol, zu dem es in derselben Relation steht wie das Triallylen zu dem Trimethylbenzol. Es unterscheidet sich von dem Acenaphten (durch successive Verbindung von 6 Aethylenresten entstanden) nur durch seinen Wasserstoffgehalt und wird sich wahrscheinlich im Steinkohlentheer finden. Das bei den beschriebenen Versuchen erhaltene Tricrotonylen derivirt wahrscheinlich von dem Crotonylen, C_8H_6, welches in dem Gase enthalten und durch die Schwefelsäure polymerisirt worden ist: $3\,C_8H_6 = C_{24}H_{18}$. 100 Cub.-Mtr. Gas lieferten 7,5 Grm., was 31 Volum-Milliontel gasförmigen Crotonylens entspricht.

Das *Colophen* oder *Triteren*, $C_{30}H_{24}$, ergab bei der Analyse 88,4 C und 11,3 H (ber. 88,2 C u. 11,8 H). Es destillirte bei 300°. Seine physikalischen Eigenschaften und Reactionen sind die des gewöhnlichen Colophens.* Wie bei diesem letzteren ergab auch bei ihm die Analyse für den Wasserstoff etwas zu niedrige Zahlen, wahr-

---

*Vf. nimmt hier für das bei 300° flüchtige Colophen die Formel $C_{30}H_{24}$ anstatt $C_{40}H_{32}$ an. Hierzu wurde er durch das Verhalten dieses Körpers zu Jodwasserstoffsäure und durch die Dampfdichte des Copahuvens veranlasst (Bull. Soc. chim. Par. [N. S.] 11. 26). Riban selbst hat die Dampfdichte des Colophens = 8,3 gefunden, während die obige Formel 7,14 verlangt.

scheinlich wegen der Beimengung eines weniger wasserstoffreichen Carbürs, z. B. Terecymol, $C_{30}H_{22}$, oder $C_{10}H_8.C_{20}H_{14}$.

Das Colophen resultirt jedenfalls aus der Polymerisation des Terens durch Schwefelsäure: $3\,C_{10}H_8 = C_{30}H_{24}$. 100 Cub.-Mtr. Gas lieferten 13 Grm. Cymol u. Colophen zusammen, welches ungefähr 42 Volummilliontel gasförmigen Terens entspricht.

Nach diesen Ergebnissen ist der durch Brom absorbirbare Antheil des Pariser Leuchtgases, welchem fast ausschliesslich das Leuchtvermögen des Gases zuzuschreiben ist, für Million Theile Gas folgendermaassen zusammengesetzt:

Benzol in Dampfform	30000—35000	
Acetylen, C_4H_2	1000 ungefähr	
Aethylen, C_4H_4	1000 — 2000	
Propylen, C_6H_6	2,5	
Allylen, C_6H_4	8	
Butylen, C_8H_8, und Analoge	Spuren	
Crotonylen, C_8H_6	31	
Teren, $C_{10}H_8$	42	
Kohlenwasserstoffe, den vorigen identisch oder davon verschieden, aber in sehr schwer flüchtige Polymere umgewandelt, nach dem Gewichte der letzteren geschätzt auf	83	181*
Diacetylen und analoge Kohlenwasserstoffe, geschätzt auf	15	

Diese Kohlenwasserstoffe können zum Theil als unmittelbare Producte der trocknen Destillation und zum Theil als von einander oder von dem Methan derivirend angesehen werden. Nach des Vf's. Untersuchungen bilden nämlich die vier Fundamentalkohlenwasserstoffe: Acetylen, C_2H (2 Vol.), Aethylen, C_2H_2 (2 Vol.), Methyl, C_2H_3 (2 Vol.), und Methan, C_2H_4 (4 Vol.) mit Wasserstoff ein Gleichgewichtssystem der Art, dass sie sich bei Rothglühhitze aus irgend einem derselben bilden. Auch hat Vf. gezeigt, dass das freie Methan direct nicht nur Aethylen $(C_2H_2)_2$, sondern auch Propylen $(C_2H_2)_3$ und wahrscheinlich auch die ganze Reihe der polymeren Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_n$ liefert.

Das freie Acetylen giebt gleichfalls durch directe Synthese Benzol, $C_{12}H_6 = (C_4H_2)_3$, und eine Reihe Polymerer, $(C_4H_2)_n$, unter denen das Benzol seiner grösseren Beständigkeit wegen prädominirt.

Alle diese Körper finden sich in der That im Leuchtgase und im Steinkohlentheere zugleich.

Es entstehen auf diese Weise nicht nur die 4 fundamentalen Kohlenwasserstoffe C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, und die Polymeren der beiden ersten $(C_2H)_{2n}$ und $(C_2H_2)_n$, sondern alle diese Körper verbinden sich auch zwei zu zwei, immer unter dem Einflusse der Rothglühhitze, um höher zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe zu bilden, welche sich mit den einfacheren, aus denen sie entstehen, in's Gleichgewicht setzen. So erhielt Vf. aus Acetylen und Benzol durch unmittelbare Synthese das Styrol, $C_{16}H_8$, aus Acetylen und Styrol das Naphtalin, $C_{20}H_8$, aus Acetylen und Naphtalin das Acenaphten, $C_{24}H_{10}$, aus Styrol und Benzol das Anthracen, $C_{24}H_{10}$, und diese Kohlenwasserstoffe finden sich sämmtlich im Steinkohlentheere. Ferner hat Vf. gezeigt, dass das Acetylen und Aethylen sich bei Rothglühhitze zu gleichen Volumen verbinden:

---

*Diese Zahlen entsprechen einem Minimum, weil eine unbekannte Menge der verschiedenen Kohlenwasserstoffe sich der Absorption durch Schwefelsäure, ohne modificirt zu werden, hat entziehen können.

$$C_4H_2 + C_4H_4 = C_8H_6,$$

um Aethylacetylen zu bilden, einen Kohlenwasserstoff, dessen Identität mit dem Crotonylen Prunier nachgewiesen hat, das im Leuchtgase vorkommt. Weiter hat Vf. gefunden (bis jetzt aber noch nicht publicirt), dass das Acetylen und Propylen sich direct unter denselben Bedingungen zu Propylacetylen vereinigen, einem flüssigen, sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welcher durch Schwefelsäure sehr leicht veränderlich ist nach:

$$C_4H_2 + C_6H_6 = C_{10}H_8.$$

Dieser Versuch ist ebenso leicht auszuführen als die Synthese des Aethylacetylens, wenn auch nicht mit derselben Glattheit wegen gleichzeitiger Bildung von etwas Benzol auf Kosten des Acetylens. Dieses Propylacetylen scheint mit dem Teren des Leuchtgases und wahrscheinlich auch mit dem aus dem Kautschuk stammenden Kohlenwasserstoffe identisch zu sein, mittels dessen Bouchardat die Synthese des Terpilens und verschiedener anderer Terebenkohlenwasserstoffe ausgeführt hat. (C. r. **82**. 871. 927.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Glas der alten Hellenen, von X. Landerer. Zu den seltenen Gegenständen, die in alten hellenischen Gräbern aufgefunden wurden und noch aufgefunden werden, gehören Gegenstände aus Glas. Solche sind langhalsige Gläser, Trinkgläser ohne Henkel, am Boden stark abgerundet oder platt und offene Schalen. Alle diese Glasgegenstände scheinen mehr Luxus-Artikel gewesen zu sein, als zum häuslichen Gebrauche gedient zu haben. Dieselben wurden meistens in Gräbern von Frauen aufgefunden, denen man alle ihre im Leben geliebten Gegenstände mit in die letzte Ruhestätte gab. In einem solchen langhalsigen ganz fest verschlossenen Glase fand sich zuweilen eine Flüssigkeit. Vf. hatte Gelegenheit, diese vielleicht 2—2500 Jahre alte Flüssigkeit zu untersuchen, jedoch mit Ausnahme von Spuren von Chlornatrium und Chlorcalcium fand sich selbe sehr sauer reagirend von Essigsäure. Der Geruch und Geschmack dieses und auch anderer ähnlicher Flüssigkeiten verriethen etwas Aromatisches und Vf. vermuthet, dass dieselben den hingeschiedenen Frauen, denen man ja auch ihre Schminken, ihre Goldgeschmeide, ihre Balsambüchse, ihren Spiegel mit ins Grab legte, mitgegebene kosmetische Mittel, wohlriechende Wässer zum Waschen und Riechen gewesen sind. Was nun das Glas der Alten anbelangt, so ist dasselbe ein sehr bleioxydhaltiges Natron- und auch Kaliglas gewesen. Diese wundervollen alten Gläser spiegeln oft mit den schönsten Regenbogenfarben, mit Gold- und Silberglanz, so dass die Nichtkenner glauben, dass sie Gold und Silber enthalten müssen. Dieses alte Glas zersplittert und lässt sich in ganz dünne Blätter zerspalten. Unter diesen selten vorkommenden Gläsern fanden sich auch tiefgrüne oder schwarzbraune, die, vulkanische Gläser genannt, gewiss aus dem auf Thera-Mylos so häufig vorkommenden Obsidian hergestellt sein dürften; jedoch auch diesem wurde Bleioxyd als Bleiglätte zugesetzt, um dadurch diese Glasmasse leichtflüssiger zu machen. Vf. fand in einem solchen beinahe schwarzgefärbten Glasscherben Bleioxyd. Auch sonst gefärbte Gläser fanden sich in alten Gräbern, und gelb gefärbtes, das jedoch ganz trübe undurchsichtig war, enthielt eisenoxydhaltige Thonerde, wahrscheinlich Ocher und gewiss der Glasmasse vor der Verarbeitung zugemischt, so dass dieselbe, ungeschmolzen beigemischt, diese Färbung verursachte. Ein blaues Glas, das jedoch mehr blaue Streifen zeigte, enthielt Kupferoxyd, wozu die Alten wahrscheinlich den Malachit und andere blau und grün gefärbte Kupfererze oder auch das Caeruleum, das in Egypten aus Kupfer, Salz und Sand bereitet u. zu solchen Zwecken als auch zu den Farben auf den Mumiensärgen benutzt wurde, gebrauchten. Ein dem Opal ähnliches weisses Glas, das Tausende von Sprüngen zeigte, war gewiss aus geschmolzenem Milch-Halbopal, der sich in Griechenland auf der Insel Mylos findet, gemacht. (B.- u. Hüttenm. Z. **35**. 189.)

Ueber Meidinger's galvanisches Element. Der von uns vor Kurzem (S. 130) citirte Bericht über eine Verbesserung des Meidinger'schen Elementes hat eine Discussion zwischen Meidinger u. Siemens u. Halske hervorgerufen, deren Inhalt sich einerseits auf Prioritätsansprüche und andererseits auf die Wirkungsweise des Elementes erstreckt. (Pol. J. **220**. 269.)

Definition von Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl. Während neuerdings ein Theil Metallurgen, u. A. Jordan, Greiner (B.- u. H. Z. **32**. 376; **33**. 130. 322), Phillipart (Rev. univers. 1875. livr. 3; B.- u. H. Z. **35**.) und Hackney (Journ. of the Iron a. Steel Inst. 1875. Nr. 1; Engin. and Min. Journ. 1875. **20**. Nr. 26) Stahl alle diejenigen hämmerbaren Producte nennen,

welche ohne Rücksicht auf die Härtbarkeit im flüssigen Zustande erhalten werden und in Formen gegossen homogene u. dichte Güsse geben (Tiegel-, Bessemer-, Martinstahl etc.), dagegen Schmiedeeisen die nicht geschmelzenen Producte, welche durch Schlackeneinschluss ein ungleichmässiges Material liefern, — so verwerfen GRUNER (Bullet. de la soc. de l'industr. livr. 1 de 1876) und v. TUNNER (B.- u. H. Z. **34**. 444) diese Classification als verwirrend und empfiehlt namentlich Letzterer, das alte charakteristische Kennzeichen für Stahl, Härtbarkeit neben Schmiedbarkeit, beizubehalten und sämmtliche schmiedbare Eisensorten in zwei Gruppen zu theilen, in Ingotmetall und geschweisstes Metall, wo dann jede Gruppe die ganze Reihe vom härtesten Stahl bis zum weichsten Eisen enthalten würde. Eine der Natur der Sache entsprechende Classification der Eisencarburete ist auch neuerdings von GAUTIER (Rev. univers. livr. 3 de 1875; B.- u. H. Z. **35**.) in Vorschlag gebracht, welche den neueren schmiedeeisenähnlichen, aber geschmolzenen Producten (weiche Bessemer- und Martinproducten) eine bestimmte Stelle anweist. Derselbe stellt 4 Classen von Eisencarbureten auf:

Roheisen, geschmolzen, nicht streckbar.
Stahl, schmelz-, streck- und härtbar.
Geschmolzenes Metall, Gussmetall (métal fondu), geschmolzen und streckbar, nicht härtbar.
Schmiedeeisen, nicht geschmolzen und nicht härtbar, aber streckbar.

Mit Recht sind namhafte Metallurgen gegen den neuerdings in Vorschlag gebrachten, nichtssagenden und verwirrenden Namen *Flussstahl* für aus Roheisen u. Stabeisen zusammengeschmolzene Producte aufgetreten, weil darunter Carburete mit verstanden sind, welchen die Haupteigenschaft des Stahles, die Härtbarkeit abgeht (weiches Bessemer- und Martinmetall). Unter Anderem verwirft KUPELWIESER in seinem Wiener Ausstellungsberichte die Bezeichnung Flussstahl für Bessemer- und Martinstahl auch um deswillen als eine uncorrecte, weil doch der Flussstahl gegossen und der Gussstahl geflossen war u. zieht vor, den Stahl nach der Erzeugunsmethode als Tiegel-, Bessemer- und Flammofen- oder Martingussstahl zu bezeichnen. Die Bezeichnung *Mischstahl* für aus Roheisen und Stabeisen zusammengeschmolzene Producte deutet zwar auf die Entstehungsweise derselben hin, ist aber auch keine scharfe, weil sie die weichen, nicht härtbaren Producte vom Bessemern und Martiniren unter Stahl mit begreift, für welche GAUTIER den besonderen Namen métal fondu wählt. Die französische Marine macht unter dieser Bezeichnung ihre Bestellungen. (B.- u. H. Z. **35**. 143.)

Technische Notizen.

Ueber Ponsard's Gasofen mit Wärmerecuperator. Während des Regenerativ-Feuerungssystem von SIEMENS 4 Kammern, 2 für Gase und 2 für Luft, besitzt, so wendet PONSARD nur eine Kammer zur Erhitzung der Luft an, während das Gas direct aus dem Generator mit der innewohnenden Bildungstemperatur in den Verbrennungsraum strömt. (Beschreibung und Abbildung vgl. B.- u. Hüttenm. Z. **32**. 197. Tafel V, Fig. 9. 10.) Man kann auch neben dem Windregenerator noch einen zweiten Regenerator für von grösserer Entfernung zugeleitetes Gas aufstellen. Der Ponsard'sche Apparat ist aus besonders geformten Steinen in der Weise hergestellt, dass eine gewisse Anzahl von Zwischenräumen als Heizcanäle für die durchcirculirenden Verbrennungsproducte erscheinen, während von diesen Canälen eingeschlossene und mit denselben nicht communicirende verticale Zwischenräume zur Aufnahme der zu erhitzenden Luft dienen. Damit die Feuergase längere Zeit in den erstgenannten Heizcanälen circuliren, sind in denselben hohle rautenförmig gestellte Ziegel eingeschaltet behufs Vermehrung der Heizfläche und Herstellung von Hindernissen. (B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 8.)

Neuerlich berichtet PERISSÉ ausführlich über dieses Ofensystem. Er theilt die Resultate mit, welche man auf mehreren Hütten mit dem Ofen erhalten hat, und kommt darnach zu dem Schlusse, dass der Ponsardofen hinsichtlich der Ausnutzung des Brennmaterials den Siemensofen übertrifft und zwar um 5—6 p. c. bei einem gewöhnlichen Gasgenerator und um 10—13 p. c., wenn das Gas mit im Recuperator erhitztem Winde producirt ist. Im Vergleiche zu gewöhnlichen Schweissöfen beträgt im Ponsard- u. Siemensofen der Betrag an besserer Wärmeausnutzung nur 3—8 p. c., indem diese Oefen überall nur eine wirkliche Nutzung von 17 p. c. der ganzen entwickelten Wärme zulassen. Beim Ponsardofen lässt sich die Abhitze aus den verbrannten Gasen noch für Dampfkessel benutzen, beim Siemensofen nicht. Ersterer giebt auch etwa $^1/_2$ p. c. weniger Eisenabgang beim Schweissen, indem die theerhaltigen Gase im Ponsardofen reicher an Kohlenwasserstoffen sind, während sich beim Siemensofen der Theer in den Gascanälen absetzt. Beim Umschmelzen von Spiegeleisen im Ponsardofen ist der Manganverlust nicht viel grösser (3—5 Einheiten auf 11 Mengen), als im Cupoloofen ($2^1/_2$—3 Einh.). Im Allgemeinen erhält man mit Siemens- und Ponsardöfen regelmässiger höhere Temperaturen. (Rev. univ. **39**. 131; B.- u. Hüttenm. Z. **35**. 134.)

Deutschland Montanproduction im Jahre 1874 nach den neuesten Publicationen des Kaiserlich statistischen Amtes.

	Production		gegen 1873	
	Menge = Ctr.	Werth = Mrk.	Centner	Mark
A. Bergbau.				
I. Steinkohlen	718,872,272	387,182,871	— 9,473,325	— 16,462,425
Braunkohlen	214,790,633	39,231,880	+ 19,732,351	+ 4,605,319
Graphit	15,060	75,495	— 4,843	+ 20,019
Asphalt	622,949	422,229	+ 169,392	+ 189,581
Erdöl	17,833	88,396	— 16,167	— 65,753
II. Eisenerze	73,896,048	24,556,930	— 23,020,612	— 14,837,928
ausserdem in Luxemburg	28,853,320	3,937,620	+ 2,218,460	— 80,332
Zinkerze	9,024,436	11,108,784	+ 125,427	— 1,856,531
Bleierze	2,081,764	18,275,225	+ 56,356	+ 535,892
Kupfererze	5,249,967	6,485,131	— 592,792	— 928,370
Silber- und Golderze	482,245	4,749,727	+ 34,088	+ 30,391
Zinnerze	3,610	112,365	— 1,122	— 200,610
Kobalterze	8,380	310,517	— 1,194	+ 63,344
Nickelerze	12,445	91,849	+ 11,973	+ 18,438
Antimonerze	259	2,385	— 172	— 1,935
Arsenikerze	48,380	26,021	— 22,029	— 10,557
Manganerze	324,834	912,317	— 118,392	— 333,589
Wismutherze	534	313,727	+ 60	— 24,130
Uranerze	22	4,965	+ 21,8	+ 4,869
Wolframerze	185	1,355	— 247	— 1,009
Schwefelkies	2,632,398	2,482,932	— 1,837	— 352,788
Vitriol- und Alaunerze	872,893	257,641	+ 105,800	+ 9,865
III. Steinsalz	3,237,411	1,382,694	+ 198,361	— 61,086
Kalisalze	8,590,853	3,519,546	— 428,235	— 1,002,399
Bittersalze	366	27,816	+ 35	— 1,311
B. Salinenbetrieb.				
1. Kochsalz	8,132,131	11,112,670	+ 671,328	+ 823,990
2. Chlorkalium	757,403	4,627,224	+ 103,007	+ 141,937
3. Chlormagnesium	7,300	12,600	+ 6,802	+ 12,420
4. Glaubersalz	424,002	1,406,127	+ 216,249	+ 945,885
Schwefelsaures Kali	20,856	223,158	+ 6,439	+ 133,212
Schwefelsaure Kali-Magnesia	293,826	430,557	+ 58,292	+ 149,502
5. Schwefelsaure Magnesia	107,870	50,946	— 16,253	+ 33,019
6. Schwefelsaure Thonerde	10,000	87,501	— 11,677	+ 422,499
Alaun	49,894	456,426	+ 984	+ 6,126
C. Hüttenbetrieb				
Zink	1,408,529	28,647,519	+ 153,431	+ 358,059
Blei, Glätte	1,401,499	28,959,011	+ 106,270	+ 566,846
Kupfer	125,877	10,881,462	— 30,082	— 760,404
Silber	3117,0460	26,773,350	— 427,170	— 4,818,542
Gold	7,3024	998,918	+ 1,003	+ 143,585
Nickel	4,854	2,401,030	— 1,983	+ 59,647
Kobaltblau, andere Blaufarben	7,658	1,267,186	+ 1,261	— 46,942
Kadmium	25,2900	19,794	+ 3,96	— 3,006
Zinn	1,153	122,744	— 1,411	— 213,307
Wismuth	592	305,391	+ 316	+ 53,487
Arsenikalische Producte	17,817	288,978	+ 1,646	+ 50,649
Schwefel	3,763	36,420	+ 3,716	+ 35,943
Schwefelsäure	1,341,729	4,744,611	+ 242,668	+ 416,739
Vitriol	147,507	2,410,244	+ 8,282	+ 12,887
Antimon	—	—	— 70	— 3,999
Roheisen	32,205,148	134,356,208	+ 6,127,792	— 75,868,996
Gusswaaren. 1. Schm.	999,023	10,515,582	— 331,302	— 4,037,886
Luxemburger Roheisen	4,921,080	16,250,036	— 227,147	— 7,586,053
Gusswaaren. 2. Schm.	9,739,918	111,128,899	— 714,585	— 25,178,252
Luxemburg	26,196	354,592	— 2,064	— 74,855
Stabeisen, gewalztes Eisen	20,163,339	195,119,910	— 71,701	— 61,744,341
ausserdem in Luxemburg	100,000	950,000	+ 100,000	+ 950,000
Eisenblech	2,233,893	28,090,000	+ 302,979	— 3,776,000
Eisendraht	1,761,158	24,105,800	+ 267,056	— 2,789,200
Rohstahl	2,361,630	28,260,987	+ 712,483	— 1,596,033
Gussstahl	4,723,480	64,733,517	+ 319,680	— 5,373,531

(Ztschr. f. Gew., Handel u. Volksw., red. von Ad. Frantz: B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 168.)

Fetthaltiges Condensationswasser als Kesselspeisewasser und dessen Reinigung, von JOH. STINGL. Ueber die nachtheiligen Einwirkungen fetthaltiger Condensationswässer auf Kesselblech liegen mehrere interessante Beobachtungen vor (Polyt. Journ.). Dass ein derartiges Wasser im Kessel schädlich wirken muss, erhellt aus Folgendem. Enthält dasselbe neben dem Fette noch Kalk und Magnesiasalze, besonders kohlensaure, welche durch ein blosses Vorwärmen selbst auf 60 bis 70° nur zum geringeren Theile entfernt werden können, wie Vf. sich in mehreren Fällen überzeugte, so entsteht bekanntlich bei dem Erhitzen im Kessel auch eine Kalkseife, welche ein dichtes Anlegen der Inkrustationsmasse an die Kesselwände in Folge des Nichtbenetztwerdens derselben verhindert.

Es ist nun bekannt, dass Kalkseife bis zu einem gewissen Grade erhitzt, theilweise in freie Fettsäure zerfällt und der Rest bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung der Fettsäure und Abscheidung kohliger Substanzen zerstört wird. Indem daher derartige Kesselsteine an der Kesselwand so stark überhitzt werden, dass die Spaltung in freie Fettsäure, meistens Oelsäure und eine Art basischer Kalkseife erfolgt, so ist erklärlich, warum solche Ablagerungen einestheiles die Kesselwände angreifen, indem die freie Fettsäure das Eisen löst, anderentheils in ihnen noch Fettsäure nachgewiesen werden kann, wenn sie mit Salzsäure zersetzt werden u. die abgeschiedene organische Masse mit Aether ausgeschüttelt wird. Diese Kesselsteine sind daher meistens dunkel gefärbt, was zum Theile von einem bedeutenden Eisenoxydgehalte derselben, zum Theile aber von zersetzter Fettsäure herrührt.

Aber auch bei einem geringeren Gehalte eines fettigen Speisewassers an Kalk und Magnesiasalzen, so dass die Absätze hieraus sehr unbedeutend sind, ist die schädliche Einwirkung des Fettes auf die Kesselwand nicht minder nachtheilig; Vf. weiss von der Verseifung bei höherem Drucke, dass eine verhältnissmässig geringe Kalkmenge genügt, um die Spaltung eines neutralen Fettes in freie Fettsäure und Glycerin zu veranlassen. Wohl wendet man im Grossen bei der Verseifung unter Hochdruck eine Spannung von 10 Atmosphären an; allein bei so geringen Fettmengen, wie diese in Condensationswässern vorkommen, und in so feiner Vertheilung bei lange andauernder Einwirkung, ist es zweifellos, dass auch bei niederem Drucke eine Zerlegung des neutralen Fettes in Fettsäure und Glycerin Statt findet.

Die Leobensdorfer Maschinenfabrik von J. NEUMANN übersandte dem Vf. ein Wasser, welches sehr weich (6° Härte) war, eine ganz geringe Kesselsteinmenge absetzte — und doch einen neuen Kessel nach dreijährigem Betriebe, bei grosser Reinhaltung desselben und nicht grosser Anstrengung, vollständig zerstörte. Dieses Wasser zeigte ein milchiges Aussehen und konnten 1 Lit. desselben 0,2120 Thle. Fett entzogen werden — ein verhältnissmässig hoher Fettgehalt, der selten in solchen Wässern gefunden werden dürfte. Dasselbe bestand aus einem festeren Theile und aus Oelsäure. Leider war von dem geringen pulverigen Kesselsteine nichts zur Untersuchung erhältlich.

Wenn nun trotz dieser Erfahrungen noch hier und da behauptet wird, dass Fett in den Kesseln unschädlich sei, so beruht dies offenbar auf einer zu kurzen Beobachtungszeit; denn dass gerade Kesselexplosionen erfolgen müssten, wenn ein Speisewasser Fett enthält, ist nicht behauptet; dass aber das Eisen des Kessels nach und nach gelöst wird und als Eisenoxyd im Kesselsteine entfernt wird, bedarf keines weiteren Beweises. Langsam aber sicher gehen die Kessel ihrer Zerstörung entgegen.

Im Jahre 1873 hatte Vf. Gelegenheit, einen derartigen interessanten Fall genauer untersuchen zu können. Es handelte sich um das Speisewasser der bei Wien sich befindlichen Floridsdorfer Jute-Manufactur. Es wird daselbst das Condensationswasser von einer 300 pferdigen und einer 100-pferdigen Dampfmaschine zur Kesselspeisung verwendet. Die Folge hiervon war, dass die von HICK, HARGREAVES und Co. in Bolton (England) gelieferten Stahlkessel, Cornwall-System, bereits nach zwei- bis dreiwöchentlichem Feuern bedenklich leckten und trotz wöchentlichen Reinigens einige Wochen darauf in den Flammenrohren zusammengedrückt wurden, dass die Fabrik genöthigt war, den Betrieb einzustellen. Die Ursache lag in einer Kesselsteinbildung, die sich meist auf den oberen Theilen der Flammrohre absetzte, nach 8 bis 10 Tagen die Dicke von 8 bis 11 Millimtr. erreichte und das Kesselwasser vom Bleche isolirte.

Das dem Vf. zur Untersuchung zugesandte Wasser hatte ein trübes opalisirendes Aussehen. Es rührte dies von äusserst fein vertheilten Fetttheilchen her, welche dem Wasser durch Aether entzogen werden konnten. (Wird ein derartig opalisirendes Wasser in einem Glascylinder mit Aether ausgeschüttelt, so wird es nach der Trennung der Aetherschicht ganz klar; es ist diese einfache Operation in vielen Fällen eine gute qualitative Probe auf Fett in Wasser.)

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Juli 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Existenz einer aus isolirten, mit materiellen Punkten zu vergleichenden Atomen bestehenden Materie, von BERTHELOT. — Kl. Mittheil. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Wiedemann, Ueber die *specifische Wärme der Gase*. Dieser Gegenstand ist seit REGNAULT nicht von Neuem experimentell behandelt worden, was darin seinen Grund haben mag, dass nach den Versuchen desselben so grossartige Hülfsmittel dazu nöthig erschienen, wie sie dem Physiker unter gewöhnlichen Umständen nicht leicht zu Gebote stehen. Vf. hat nun eine Methode angewendet, die bei Erzielung einer gleichen Genauigkeit doch sehr wohlgestattet, mit beschränkteren Mitteln die für die weitere Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie und Molecularchemie so wichtigen Bestimmungen fortzusetzen. Er giebt in dieser ersten Abhandlung eine genaue Beschreibung seiner Untersuchungsmethode u. theilt dann die Resultate einer ersten Versuchsreihe mit, welche die Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Drucke für Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aethylen, Stickoxydul und Ammoniak umfasst; die Resultate zeigen, dass die Methode in Bezug auf Genauigkeit in der That mit der von REGNAULT angewendeten gleichsteht. Ferner fand Vf. bei den nicht vollkommenen Gasen übereinstimmend mit REGNAULT eine Zunahme mit der Temperatur und erhielt Werthe, welche mit denen des Genannten vergleichbar sind. — Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt: Die Columnen I, II und III enthalten die wahren specifischen Wärmen der Gase bei 0°, 100° und 200° bezogen auf die Gewichtseinheit; IV giebt den Unterschied der wahren specifischen Wärmen bei 0° und 200°, ausgedrückt in Procenten der spec. Wärme bei 0°; V, VI und VII enthalten die wahren specifischen Wärmen, bezogen auf die Volumeinheit, die spec. Wärme der Volumeinheit Luft gleich 0,2389 gesetzt. VIII enthält die spec. Gewichte der betreffenden Gase, während IX das von REGNAULT bestimmte Verhältniss der Producte aus dem Volumen V und V_1 und dem Drucke P und P_1 angiebt, wenn P etwa 1 Atmosphäre, P_1 dagegen etwa 2 Atmosphären beträgt. Die Abweichung dieser Zahlen von der Einheit, der sie bei vollkommenen Gasen gleich sind, kann als ein Maass für ihre Abweichung vom vollkommenen Gaszustande dienen.

	Specifische Wärmen gleicher Gewichte				Specifische Wärmen gleicher Volumina				
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	0°	100°	200°		0°	100	200°	Spec. G.	$\frac{PV}{P_1V_1}$
Luft	0,2389	„	„	0	0,2389	„	„	1	1,00215
H	3,410	„	„	0	0,2359	„	„	0,0692	—
CO	0,2426	„	„	0	0,2346	„	„	0,967	1,00293
CO_2	0,1952	0,2169	0,2387	22,28	0,2985	0,3316	0,3650	1,529	1,00722
C_2H_4	0,3364	0,4189	0,5015	49,08	0,3254	0,4052	0,4851	0,9677	—
N_2O	0,1983	0,2212	0,2442	23,15	0,3014	0,3362	0,3712	1,5241	1,00651
NH_3	0,5009	0,5317	0,5629	12,38	0,2952	0,3134	0,3318	0,5894	1,01881

Da nach dem von Avogadro aufgestellten Gesetze gleiche Volumina verschiedener Gase gleich viel Moleküle enthalten, so geben die specifischen Wärmen gleicher Volumina der Gase auch die Molecularwärmen derselben. Die durch die vorliegenden Versuche bestimmte spec. Wärme bei constantem Drucke setzt sich aus zwei Theilen zusammen: erstens aus der bei der Ausdehnung der Gase zur Ueberwindung des äusseren Druckes verwandten Arbeitswärme, die sich aus dem Ausdehnungscoëfficienten und dem Wärmeäquivalente zu 0,06902 Wärmeeinheiten bei der Aenderung der Temperatur von 1 Grm. Luft um 1° berechnet; zweitens aus der für die innere Arbeit im Gase verwandten Wärme, welche man auch durch Bestimmung der spec. Wärme bei constantem Volumen D direct messen könnte. Eine Bestimmung der einzelnen die spec. Wärme bei constantem Volumen zusammensetzenden Theile der Molecularbewegungswärme, der Atom- und Atomenwärme nach Naumann, sowie der Versuch, einfache Beziehungen zwischen denselben aufzustellen, dürfte insofern noch verfrüht erscheinen, als in Folge der ungleichen Aenderungen der spec. Wärmen mit der Temperatur, welche sich nicht allein auf die geringen Verschiedenheiten der Ausdehnungswärmen zurückführen lassen, sich für die verschiedenen Temperaturen ganz verschiedene Verhältnisse zwischen denselben ergeben würden.

Die Aenderungen der spec. Wärmen der Gase mit der Temperatur lassen sich nicht aus der Abweichung derselben von dem permanenten Gaszustande erklären. Bei dem Ammoniak nämlich sind, trotzdem dasselbe weit mehr sich von dem permanenten Gaszustande entfernt, als Stickoxydul und Kohlensäure, wie sich aus dem Verhältnisse der Werthe $\frac{PV}{P_1V_1}$ ergiebt, doch die Veränderungen mit der Temperatur weit geringer, als bei den ersteren. Dass die Verschiedenheiten in den Ausdehnungscoëfficienten diese Veränderungen nicht bedingen können, folgt aus der geringen Verschiedenheit dieser für die verschiedenen Gase. Auch aus etwaigen Aenderungen der spec. Wärme des einen der das betreffende Gas zusammensetzenden Körper, etwa des Kohlenstoffes oder Stickstoffes, die Ursache der starken Aenderungen der spec. Wärme abzuleiten, ist nicht wohl möglich. Denn erstens zeigt der Stickstoff selbst, wie die Versuche an der Luft beweisen, keine Aenderungen seiner spec. Wärme mit der Temperatur, und ferner verändert sich auch nicht die spec. Wärme aller Kohlenstoffverbindungen (so die des Kohlenoxydes) mit der Temperatur. Man müsste bei diesem sonst mit Fr. Weber (Pogg. Ann. **154**. 578) annehmen, dass der in ihm enthaltene Kohlenstoff wesentlich andere Eigenschaften als der in der Kohlensäure zeigt. Unmöglich ist es freilich nicht, dass bei der Kohlensäure auch die Veränderung der spec. Wärme des Kohlenstoffes mit zu dem Phänomen beiträgt.

Vielleicht lässt sich die Aenderung der spec. Wärme mit der Temperatur dadurch erklären, dass bei der Erwärmung der betreffenden Gase eine allmälige Dissociation Statt findet, die eventuell nur in einer Lockerung (Horstmann, Ber. Chem. Ges. **2**. 723) des Zusammenhanges der einzelnen Atome besteht, und der ein Wärmeverbrauch entspricht. Dass bei der Zersetzung des Stickoxyduls sich eine Wärmeentwickelung zeigt, braucht der obigen Erklärung nicht zu widersprechen. Favre führt nämlich diese Wärmeentwickelung auf eine Verwandlung des im Stickoxydul enthaltenen activen Sauerstoffes in unactiven zurück. Bei den niedrigen, bei unseren Versuchen Statt findenden Temperaturen braucht die Dissociation aber noch nicht bis zur vollkommenen Zersetzung fortgeschritten zu sein; es kann dann auch diese Umwandlung noch nicht Statt gefunden haben.

Einer weiteren theoretischen Behandlung dieses Gegenstandes müssen noch ausführlichere experimentelle Untersuchungen vorangehen. Vf. wird deshalb die Versuche innerhalb weiterer Temperaturgrenzen ausführen und vor Allem auch die spec. Wärmen der Dämpfe untersuchen, wofür er bereits eine längere Reihe von Vorversuchen angestellt hat. (Pogg. Ann. **157**. 1.)

E. Edlund, Beantwortung der von W. Weber gemachten Bemerkungen, die *unipolare Induction* betreffend. (Pogg. Ann. **157**. 630.)

W. Holtz, Ein Apparat, die *Dauer der verzögerten Entladung* durch Rotation der Funkenstrecke sichtbar zu machen. (Pogg. Ann. **157**. 596.)

R. Colley, Nachtrag zu der Abhandlung: Experimentelle Untersuchung eines Falles von *Arbeitsleistung des galvanischen Stromes*. (Pogg. Ann. **157**. 624.)

F. Kessler, *Objective Darstellung des Sonnenspectrums* als Vorlesungsversuch. (Ber. Chem. Ges **9**. 577.)

J. Puluj, Beitrag zur Bestimmung des *mechanischen Wärmeäquivalentes*. (Poggend. Ann. **157**. 649.)

2. Allgemeine Chemie.

K. Heumann, Beitrag zur *Theorie leuchtender Flammen*. (Ann. Chem. **181**. 129; C.-Bl. 1875. 497. 577.)

Berthelot, Ueber das *unterschwefligsaure Kali*. Die Analysen der Verbrennungsproducte des Schiesspulvers weisen stets das Vorkommen von unterschwefligsaurem Kali und

Schwefelkalium nach und zwar beide innerhalb sehr weiter Grenzen, nämlich zwischen 2 und 20 p. c., ohne anschcinende Aenderung in den Versuchsbedingungen. Gerade dieses Salz hat sogar zu einer geistreichen Theorie von Fedorow Anlass gegeben, nach welcher die Entstehung dieses Salzes, sowie des Schwefelkaliums herrühren würde 1. von einer Reduction des schwefelsauren Kalis durch Kohle nach den Gleichungen:

$$(1)\ NO_6K + S + C = SO_4K + N + CO_2,$$
$$(2)\ 2SO_4K + 2C = S_2O_3K + CO_3K + CO_2,$$
$$(2_b)\ 2SO_4K + 3C = S_2O_3K + CO_3K + 2CO,$$
$$(3)\ 2S_2O_3K + 3C = 2KS + 3CO_2 + 2S,$$

2. von der Reduction des entstandenen Carbonates durch überschüssigen Schwefel:

$$(4)\ 4CO_3K + 4S = SO_4K + 3KS + 4CO_2,$$
$$(4_b)\ 3CO_3K + 4S = S_2O_3K + 2KS + 3CO_2.$$

Vf. hat die Beständigkeit und die Wärmetönung bei der Bildung des schwefligsauren Kalis bestimmt, um diese Ansicht zu prüfen. Die gefundenen Zahlen waren negativ und der absolute Werth viel zu gross, um selbst bei einer hohen Temperatur durch die wahrscheinliche Differenz der Schmelzungswärmen oder der specifischen Wärmen compensirt werden zu können. Die Bildung des unterschwefligsauren Kalis nach den Gleichungen von Fedorow müsste also immer mit einer Absorption von Wärme verbunden sein. Eine solche Annahme ist aber bei keiner directen chemischen Reaction, welche ohne Mitwirkung einer äusseren Energie verläuft, zulässig. Die einzige, welche hier interveniren könnte, würde die dem Acte der Erhitzung entlehnte Energie sein. Nun aber äussert sich diese einzig und allein, um die partielle oder totale Zersetzung, d. h. um die Dissociation der chemischen Verbindungen zu bewirken, eine Dissociation, welche unter Absorption von Wärme Statt findet, und der übrigens eine neue unter Wärmeentwickelung Statt findende Reaction zwischen den durch Dissociation entstandenen Substanzen und den übrigen Verbindungen des Systemes folgen kann. Aber die conditio sine qua non dieser neuen Reaction ist offenbar, dass die durch sie entstehenden Verbindungen bei der Reactionstemperatur unzersetzbar oder doch wenigstens beständiger sind als die ursprünglichen. Anderenfalls könnten sich die neuen Verbindungen nicht bilden oder höchstens würden davon geringe Spuren entstehen, deren Menge von dem Verhältnisse ihrer Stabilität abhängt. So z. B. in dem vorliegenden Falle müsste das unterschwefligsaure Kali bei der Temperatur, welche das Kaliumsulphat dissociirt, ganz oder nahezu unzersetzbar sein, um nach der Abkühlung noch in entsprechender Menge vorhanden zu sein. Dasselbe gilt für die Umwandlung des Carbonates in Hyposulphit. Hierdurch wurde Vf. darauf geführt, die Stabilität des unterschwefligs. Kalis zu studiren. Er erhitzte das trockne Salz im Metallbade in einer Stickstoffatmosphäre. Bis gegen 500° findet keine merkliche Veränderung Statt; nur Spuren von Schwefelwasserstoff (herrührend von etwas Feuchtigkeit, welche das Salz bis zu dieser Temperatur zurückhält) traten auf. Die Bestimmung durch Jod ergiebt, dass das Salz nach mehrstündiger Erhitzung auf 500° immer noch 98 p. c. reines Hyposulphit enthält. Um die Zersetzung des Salzes zu bewirken, war es nöthig, die Temperatur beträchtlich zu steigern und zwar bis zu einem Grade, welchen die vom Vf. benutzten Thermometer wegen Erweichung des Glases nicht mehr erreichten. Sobald diese Temperatur (welche Vf. über 550° schätzt) einmal erreicht ist, färbt sich das Salz dunkel, darauf schwarz und geht rasch in Polysulphuret und Sulphat über, entsprechend der durch andere Autoren gegebenen Gleichung $4S_2O_3K = 3SO_4K + KS_5$. Da diese Zersetzung keine flüchtigen Producte giebt, so wird sie auch durch den Druck nicht beeinflusst. Eine etwas höhere Temperatur, die aber noch unter dem Schmelzpunkte des Glases liegt, zerstört wiederum das Polysulphuret unter Sublimation von Schwefel; also $4S_2O_3K = 3SO_4K + KS + S_4$, eine Reaction, die bei gewöhnlicher Temperatur +27,7 Cal. entwickeln würde. Vf. schliesst hieraus, dass eine erhebliche Menge von Hyposulphit weder bei der Explosionstemperatur des Pulvers noch bei Rothglühhitze entstehen und ebenso wenig bestehen könne, wenn die Bildung auf Kosten des Sulphates oder Carbonates Statt findet, welche Salze beide bei Rothglühhitze keine Zersetzung erleiden. Wenn die Analysen gleichwohl die Anwesenheit dieses Salzes und zwar nicht selten in erheblichen Quantitäten unter den Zersetzungsproducten des Pulvers constatiren, so muss seine Entstehung auf eine andere Weise erklärt werden. Vf. schreibt sie einer Absorption des Sauerstoffes der Luft zu, welche erfolgt, sobald die Explosionsproducte, unter denen sich das sehr leicht oxydirbare und stark hygroskopische Schwefelkalium befindet, mit der feuchten Luft in Berührung kommen; diese Absorption setzt sich während der analytischen Arbeiten, bei denen man den Zutritt der Luft trotz aller Vorsichtsmaassregeln nicht vermeiden kann, noch weiter fort. Dies lässt sich durch eine Discussion der analytischen Daten verschiedener Autoren darthun. Fedorow bemerkt, dass das Hyposulphit sich besonders in offenen, das Sulphür dagegen in geschlossenen Gefässen bildet, was ganz mit dem Obigen im Einklange steht. Unter den zahlreichen Analysen, welche sich in der Abhandlung von Noble und Abel finden, ist die Summe der analysirten Producte meist gleich 100; aber diese Autoren

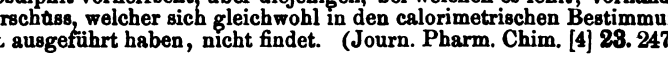
führen darunter nicht das Wasser auf, welches sie nicht direct bestimmen konnten. Nun aber muss die Wassermenge, welche sich aus dem Wasserstoffgehalte des Pulvers berechnet, mindestens 3—4 p. c. betragen. Hierin liegt, wie es scheint, die Compensation zweier Fehler: Verlust an Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser und Gewinn von Sauerstoff, welcher während der Analyse gebunden worden ist. Diese Compensation ist übrigens nicht immer genau. Eine Analyse in der genannten Abhandlung, welche nur einen geringen Gehalt von Hyposulphit (3,4 p. c.) ergiebt, zeigt einen Sauerstoffverlust von 1 p. c., in anderen Fällen, wo das Hyposulphit vorherrscht und das Sulphür beinahe fehlt, ergiebt sich ein Sauerstoffüberschuss von 1,5—1,6 p. c., was einen Gesammtüberschuss von 5 p. c. macht. Der Ueberschuss von freiem Kali, welcher von den genannten Autoren in einem der angeführten Fälle gefunden wurde, ist ein neuer Beweis für die Umwandlung des Sulphürs, da das Verhältniss des Schwefels zum Kalium in letzterem nur halb so gross ist als in dem Hyposulphit. Endlich zeigt die aus den analytischen Daten berechnete Wärmeentwickelung, dass ein thermischer Ueberschuss von ungefähr $^1/_6$ bei den Reactionen, bei denen das Hyposulphit vorherrscht, über diejenigen, bei welchen es fehlt, vorhanden sein müsste; ein Ueberschuss, welcher sich gleichwohl in den calorimetrischen Bestimmungen, die Noble und Abel ausgeführt haben, nicht findet. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 247.)

4. Organische Chemie.

E. Demole, Einwirkung des *Broms auf Aethylenchlorhydrat*. Durch Einwirkung eines Gemisches von gleichen Molekülen beider Körper bei 130—140° wurden erhalten: Wasser, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromessigsäure u. Dibromessigsäure, Aethylenchlorobromür, Aethylenbromür, Bromhydrin und Bromacetobromhydrin (?). (Ber. Chem. Ges. **9**. 555.)

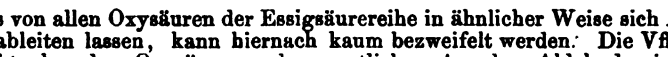
R. Schiff, Ueber *Aldehydadditionsproducte*. 2. Mitth.: *Verbindungen von Aldehydammoniak und Senfölen*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 565.)

O. Wallach u. **Th. Heymer**, *Synthese des Chloralids*. Diese gelingt durch Einwirkung von Trichlormilchsäure auf Chloral bei 150—160°:



Chloralid.

Hiernach ist das Chloralid wirklich (wie Wallach bereits vermuthet hat, s. S. 69) *Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenäther*. Analog erhielten die Vff. aus Milchsäure und Chloral den *Milchsäuretrichloräthylidenäther*:



Dass von allen Oxysäuren der Essigsäurereihe in ähnlicher Weise sich Aethylidenäther werden ableiten lassen, kann hiernach kaum bezweifelt werden. Die Vff. haben deshalb untersucht, ob andere Oxysäuren und namentlich auch andere Aldehyde ein ähnliches Verhalten zeigen und werden später hierüber berichten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 545.)

R. Münch, Ueber *Dipseudopropylketon und Methylpseudopropylketon*. (Ann. Chem. **180**. 327; C.-Bl. 1874. 643.)

B. Tollens, Ueber das *specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers und Rohrzuckers*. Vf. fand für den wasserfreien Traubenzucker $C_6H_{12}O_6\alpha j = 53{,}17°$ und für den wasserhaltigen $C_6H_{12}O_6 + H_2O\alpha j = 48{,}21°$. — Beobachtungen an Rohrzucker ergaben für über Schwefelsäure getrockneten Zucker $\alpha j = 66{,}53°$, für den bei 100° getrockneten $\alpha j = 66{,}03°$. Erstere Zahl stimmt mit den von den meisten neueren Forschern angegebenen Zahlen und dem von Tuchschmidt berechneten Mittel 66,4°. Die andere Zahl 66,03 stimmt wohl mit der Weiss'schen Zahl 66,1°, dagegen um so weniger mit der neuesten von de Luynes und Girard gegebenen Zahl 67,31°. (Ber. Chem. Ges. **9**. 487.)

Jul. Philipp, Ueber das *Quecksilberoxyrhodanid* von Ant. Fleischer. Die von letztgenanntem Chemiker (S. 213) unter obigem Namen beschriebene Verbindung ist von dem Vf. schon früher (1867. 969) dargestellt worden. Dieselbe besitzt nicht die von Fleischer aufgestellte Formel, sondern vielmehr die von dem Vf. a. a. O. angegebene: $N(HgN_2)CNS + HgO$. Sie ist mithin Mercurammoniumoxyrhodanid und gehört einer Reihe von Verbindungen an, von welcher wir bereits durch Kane und Rammelsberg mehrere Glieder kennen. (Ann. Chem. **180**. 341.)

E. Drechsel, Ueber das *Verhalten des Cyanamids, Dicyandiamids und Melamins beim Erhitzen*. In seiner Abhandlung über das Cyanamid (1875. 490) hat Vf. angegeben, dass sich das Dicyandiamid bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimiren lässt,

wobei er sich auf das Verhalten der wässerigen Lösung des Sublimats gegen salpetersaures Quecksilber stützte (J. prakt. Chem. [N. F.] **11.** 303). Auf die Vermuthung, dass in dem fraglichen Sublimate Melamin enthalten sein könne, kam er nicht, da ihm die Angabe Liebigs (Ann. Chem. Pharm. **10.** 19.), dass das Melamin sich nicht sublimiren lasse, wohl bekannt war. Es war ihm daher sehr auffallend, als er bei einigen neuerdings mit reinem Melamin angestellten Versuchen fand, dass dasselbe stets bei noch so vorsichtigen Erhitzen vor dem Schmelzen unter eigenthümlichem Knistern ein Sublimat giebt, welches sich ganz wie Melamin verhält. Vf. ist durch diese Beobachtung veranlasst worden, die drei polymeren Cyanamide nochmals auf ihr Verhalten beim Erhitzen zu prüfen und hat dabei folgende Resultate erlangt, welche er zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung seiner früheren Angaben über diesen Gegenstand mittheilt.

Cyanamid verwandelt sich nur in Dicyandiamid. Erhitzt man eine kleine Menge davon im Probirröhrchen, bis eben ein Knistern anfängt, und entfernt vom Feuer, so tritt ein energische Reaction ein; es entwickelt sich Ammoniak, im entferntesten Theile des Röhrchens condensirt sich etwas Cyanamid, und als Hauptproduct bildet sich neben einem gelblichen Rückstande von Melam ein erst öliges, sehr schnell krystallinisch erstarrendes Sublimat von Dicyandiamid. Als solches wurde es erkannt, nicht nur durch seine Silberreaction, welche nicht ganz vor Täuschung sichert, sondern auch durch seine Verwandlung in Dicyandiamidin und Erkennung dieses letzteren mittels Kupferlösung und concentrirter Natronlauge. Diese Reaction ist sehr scharf und empfindlich und gelingt auch bei Gegenwart von ziemlich viel Melamin.

Dicyandiamid schmilzt beim Erhitzen und entwickelt sodann Ammoniak; bei noch stärkerer Hitze bildet sich ein weisses, sehr schön krystallinisches Sublimat, während Ammoniak entweicht u. ein gelber Rückstand bleibt. Dieses Sublimat ist kein Dicyandiamid, sondern fast reines Melamin; es löst sich in Wasser bis auf eine geringe Menge eines amorphen flockigen Körpers und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen stark glänzenden Krystallen; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entsteht sofort ein dicker krystallinischer Niederschlag von Melaminsulphat. Erhitzt man Dicyamindiamid rasch und stark, so tritt eine ähnliche Reaction ein wie bei Cyanamid, doch minder heftig, und das entstehende weisse Sublimat enthielt deutlich nachweisbare Mengen von Cyanamid neben Melamin, aber kein Dicyandiamid.

Melamin im Röhrchen erhitzt giebt vor dem Schmelzen unter Knistern weissen Rauch und ein krystallinisches Sublimat; bei höherer Temperatur schmilzt es, zieht sich an den Wänden hinauf und zersetzt sich ganz wie Liebig angiebt. Lässt man es aber nicht zum Schmelzen kommen, so sublimirt es in prächtigen kleinen Krystallen unverändert, und im Wasserstoffstrome hat Vf. über ein Grm. Melamin ohne Zersetzung und mit Hinterlassung von nur einer Spur kohligen Rückstandes sublimirt. Dieses sublimirte Melamin verhält sich ganz wie das nicht sublimirte. Bei dieser Gelegenheit macht Vf. darauf aufmerksam, dass das schwefelsaure Melamin mit verschiedenen Mengen Krystallwasser krystallisiren kann; es ist ihm aber trotz mancher Versuche nicht gelungen, willkürlich das eine oder das andere Salz zu erhalten.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Melamins ist zu bemerken, dass es in Alkohol nicht so unlöslich ist, wie man nach Liebig's (a. a. O.) Angaben schliessen sollte; es löst sich in kochendem absoluten (käuflichen) Alkohol, wenn auch schwer, doch in merklicher Menge, und krystallisirt beim Erkalten theilweise wieder aus; in heissem conc. Glycerin endlich ist es ziemlich leicht löslich; aus dieser Lösung krystallisirt es nach längerem Stehen sehr schön aus. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13.** 330.)

O. N. Witt, Zur Kenntniss des *Baues u. der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen.* Vf. stellt Betrachtungen über die Constitution verschiedener gut untersuchten Farbstoffe an und gelangt zu folgenden Sätzen: 1. Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden u. einer salzbildenden Gruppe. Eine farbstoffgebende Gruppe, „*Chromophor*", ist z. B. NO_2 und eine salzbildende Gruppe NH_2 und OH; ein Körper, in dem ein Chromophor vorhanden ist, erhält den Namen „*Chromogen*"; so ist z. B. NO_2 das Chromophor des Nitroanilins und Nitrophenols, Nitrobenzol aber das Chromogen dieser Körper.) — 2. Das Chromophor äussert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. — 3. Von zwei im Uebrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind. (Ber. Ch. Ges. **9.** 522.)

H. Limpricht und **Beckurts,** Ueber Derivate der *Metamidosulphobenzolsäure:* Tribromamidosulphobenzolsäure, Dibromamidosulphobenzolsäure, Tribromsulphobenzolsäure, Nitrotribromsulphobenzolsäure, Tetrabromsulphobenzolsäure, Nitrotetrabromsulphobenzolsäure, Amidotetrabromsulphobenzolsäure, Pentabromsulphobenzolsäure. (Ber. Chem. Ges. **9.** 474.)

A. Michaelis u. **H. Köhler,** Ueber *Phosphenylbromid* und einige Derivate derselben. Michaelis hat früher gezeigt, dass das Phosphenylchlorid sich sehr schwer reduciren, d. h.

nur schwer in Phenylphosphin überführen lässt (1874. 231). Der einzige bis jetzt gefundene Weg bestand darin, Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid einwirken zu lassen und das erhaltene Product mit Alkohol zu zersetzen. Die Vff. haben nun die Einwirkung von Bromwasserstoff versucht, wobei ausser anderen Producten (s. u.) reichlich Salzsäure entwich und freier Phosphor und *Phosphenylbromid*, $C_6H_5PBr_2$ gebildet wurden. Dieses bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in Bromwasserstoff, phosphenylige Säure und etwas Phenylphosphin zersetzt; die Hauptzersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5PBr_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HBr.$$

Während also bei der Zersetzung des Phosphenylchlorids mit Wasser sich kein Phenylphosphin bildet, entsteht bei der Zersetzung des Bromids etwas und bei der des Jodids so viel, dass diese Zersetzung als Darstellungsmethode des Phenylphosphins benutzt werden kann. Trotz aller sorgfältigen Reinigung enthielt das Phosphenylbromid, wenn auch nur in geringer Menge, einen festen Kohlenwasserstoff gelöst, der sich beim Zersetzen mit Wasser abschied. Dieser Kohlenwasserstoff bestand seinem Geruche und seinem Schmelzpunkte nach (70—71°) aus *Diphenyl*.

Die bei der fractionirten Destillation des Einwirkungsproductes der Bromwasserstoffsäure erhaltenen niedriger siedenden Fractionen ergaben sich als Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol; alle diese Verbindungen waren aber im Verhältnisse zum Phosphenylbromid nur in geringer Menge entstanden. Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Phosphenylchlorid lässt sich also der Hauptsache nach durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5PCl_2 + 2HBr = C_6H_5PBr_2 + 2HCl.$$

Die Bildung von Benzol, Phosphorchlorür und Phosphorbromür zeigt aber weiter, dass die Bromwasserstoffsäure, wenn auch nur in geringem Grade, umgekehrt wirkt:

$$C_6H_5PCl_2 + HBr = C_6H_6 + PCl_2Br$$
$$3PCl_2Br = 2PCl_3 + PBr_3.$$

Die Phosphorausscheidung schliesslich scheint mit der Bildung von Monobrombenzol zusammenzuhängen:

$$PCl_2C_6H_5 + BrH = C_6H_5Br + PCl_3H$$
$$3PCl_2H = PH_3 + 2PCl_3$$
$$PH_3 + PCl_3 = 3HCl + 2P.$$

Vff. haben das Phosphenylbromid auch durch Einwirkung von Phosphorbromür auf Quecksilberdiphenyl erhalten. Die Einwirkung geht hier schon beim Erhitzen am umgekehrten Kühler vor sich unter Bildung von Quecksilberbromid:

$$2PBr_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2PBr_2C_6H_5 + HgBr_2.$$

Das so erhaltene Phosphenylbromid erwies sich mit dem auf die vorhin beschriebene Weise dargestellten als identisch. Die Ausbeute bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück. Beim Zersetzen mit Wasser machte sich ebenfalls der Geruch nach Phenylphosphin bemerkbar, nur wurde kein Diphenyl abgeschieden.

Phosphenyltetrabromid, $C_6H_5PBr_4$, bildet sich unter starker Wärmeentwickelung beim Hinzutropfen von 1 Molekül trockenem Brom zu 1 Mol. Phosphenylbromid als gelbrothe, trockene Masse, welche dem Phosphorpentabromid sehr ähnlich sieht. Das Tetrabromid raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser unter heftigem Zischen, indem sich Phosphenylsäure und Bromwasserstoffsäure bilden:

$$C_6H_5PBr_4 + 3H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 4HBr.$$

Beim Erhitzen färbt sich das Tetrabromid dunkelroth und sublimirt dann in sternförmig gruppirten, gelbrothen Nadeln. Die Krystallform der letzteren scheint monoklin zu sein. Es schmilzt bei 207°.

Phosphenylhexabromid, $C_6H_5PBr_4.Br_2$. Das Phosphenyltetrabromid vereinigt sich unter schwacher Erwärmung mit noch einem Mol. Brom. Das Hexabromid ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich; mit Wasser zerfällt es in Bromwasserstoff, Brom u. Phosphenylsäure. Es sublimirt von 110° an in dunkelrothen Nadeln als das Tetrabromid. Die Nadeln sind breite prismatische Krystalle mit pyramidaler Zuspitzung, scheinbar dem rhombischen System angehörig. Das Hexabromid ist analog dem Chlorbromphosphor, PCl_3Br_4, und dem Phosphenylchlorotetrabromid, $C_6H_5PCl_2Br_4$, zusammengesetzt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 519.)

H. Hlasiwetz u. **J. Habermann**, Ueber das *Gentisin*. (Ann. Chem. **180**. 343; C.-Bl. 1875. 502. 583.)

Wilh. Thörner, Ueber einige *Derivate des Paratolylphenylketons*. Durch Behandlung von Paratolylphenylketon mit Chlor in der Wärme tritt das Chlor nur substituirend in die Seitenketten (Methylgruppe) ein. Man gelangte zu drei gechlorten Tolylphenylketonen:

Para-Benzoylbenzylchlorid, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2Cl$,
Para-Benzoylbenzylenchlorid, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CHCl_2$,
Para-Benzoylbenzotrichlorid, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CCl_3$.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wurden zwei isomere Körper von der empirischen Formel $C_{26}H_{24}O$ erhalten, die zu dem Tolylphenylketon in demselben Verhältnisse stehen wie das Pinakolin $(CH_3)_3C(CH_3.CO-CH_3)$ zu dem Keton, $CH_3-CO-CH_3$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 482.)

P. Vieth, Zur Kenntniss der *β-Naphtoësäure*. (Ann. Chem. **180**. 305; C.-Bl. 1875. 759.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Brimmer, Ueber einige *Bestandtheile der Angelicawurzel*. (Ann. Chem. **180**. 269; C.-Bl. 1876. 183.)

C. Lombroso, Die *giftigen (strychninartigen?) Substanzen des verdorbenen Mais*. In einer früheren Mittheilung (Rendiconti de R. Instituto Lombardo 1872) hat Vf. bereits angezeigt, dass Dupré und er aus der Tinctur von verdorbenem Mais ein in Alkohol lösliches Oel, das einige giftige und officinelle Erscheinungen entwickelte, sowie eine giftige Substanz, die alkaloidische Eigenschaften aufwies, isolirt hatten. Nach neueren Untersuchungen desselben Oeles und derselben giftigen Substanz, deren Ausscheidung C. Uba nach nicht geringen Mühen und Unkosten mit ausgezeichnetem Erfolge zu Stande brachte, gelang es Brugnatelli einen Körper auszuscheiden, der alle chemischen und beinahe alle physiologischen Eigenschaften des Strychnins aufweist. Da jedoch bei Fröschen die durch das Oel hervorgebrachten Erscheinungen, obgleich tetanisch, doch immer von Narkose und Paresis begleitet sind; da dasselbe bei Hühnern nach längerem Gebrauche nur Paresis, Convulsionen des Kopfes und eine Neigung rückwärts zu gehen erzeugt; da die giftige Substanz bei denselben Hühnern in wenigen Minuten den Tod nach vorausgegangener Paralyse der Glieder und klonischen Convulsionen verursacht, bei den Akriden und Locusten (Heuschrecken) nach vorausgegangener Paralyse der Fühlhörner und der Füsse, bei Fischen nach Paresis und Betäubung, bei weissen Ratten und dem Mus sylvaticus nach Paralyse der vorderen Glieder, nach Erscheinungen also, die dem Strychnin nicht wesentlich sind, so vermuthete Vf., dass eine andere narkotische oder paralytische Erscheinungen erzeugende Substanz vorhanden sein müsse. Bei einer Fortsetzung der Untersuchungen wurde der mit Alkohol behandelte Mais mit Wasser ausgezogen und dadurch ein Extract erhalten, welches durchaus keine strychnischen Eigenschaften zeigte, aber Narkose oder Tod unter klonischen Convulsionen bewirkte. Beide Stoffe wirken ätzend auf die Gewebe. (Med. C.-Bl. **14**. 228.)

G. Hüfner, Ueber die Möglichkeit der *Ausscheidung von freiem Stickgas bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie*. Bei allen seinen früheren Versuchen über die Entwicklung von Gasen, welche in desinficirten und hermetisch verschlossenen Räumen während der Einwirkung von gelöstem Pankreasfermente auf Fibrin auftreten, hatte Vf. das Vorkommen von Stickgas neben Kohlensäure constatirt (1874. 549. 1875. 374). Diese Thatsache in Verbindung mit den Beobachtungen und Ansichten anderer Chemiker schien sehr bestimmt auf die Möglichkeit hinzudeuten, dass das Stickgas, wenn nicht der ganzen Menge nach, so doch wenigstens zum Theil der Zersetzung der eiweisshaltigen Materie entstamme. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, hat Vf. mehrere neue Versuchsreihen ausgeführt, indem er einerseits Fibrin für sich und andererseits Fibrin mit Harnstoff gemischt in ausgekochtem Wasser mit reinem Sauerstoffe längere Zeit bei etwa 40° in Berührung liess. Einige dieser Versuche wurden im zerstreuten Tageslichte, andere im Sonnenlichte ausgeführt. Schliesslich wurde das bei jedem Versuche resultirende Gasgemenge eudiometrisch untersucht. In Folgendem sind die Resultate tabellarisch zusammengestellt. I. Kolbeninhalt 1200 C.-C., beschickt mit Fibrin, Wasser und Sauerstoff; Versuchsdauer 5 Wochen. Farbe der Flüssigkeit nach dieser Zeit stark gelb; Fibrinflocken scheinbar nicht angegriffen; keine Bakterien, kein Geruch. — II. Kolben, Grösse und Beschickung wie vorher; Versuchsdauer 6 Wochen; Farbe der Flüssigkeit gelblich; Fibrin scheinbar nicht angegriffen; kein Geruch. — III. Kolben, Grösse und Beschickung ebenso. Versuchsdauer 6 Wochen; Flüssigkeit gelblich, geruchlos; Fibrin scheinbar nicht angegriffen. — IV. Zum Zwecke der sicheren Beseitigung organischer Materie wurde hier an Stelle des Wassers eine 40-fach verdünnte Schwefelsäure verwendet und mit dem Fibrin ausgekocht; Versuchsdauer 5 Wochen. — V. Beschickung wie beim vorigen Versuche. Versuchsdauer 5 Wochen. — VI. Kolbeninhalt 350 C.-C; Beschickung 20 Grm. Fibrin, 2 Grm. Harnstoff und reiner Sauerstoff. Versuchsdauer vom 1 August bis 29. October. — VII. Beschickung ebenso; Versuchsdauer vom 1. August bis 15. November. — VIII. Beschickung ebenso; Versuchsdauer vom 1. August bis 19. November. — IX. Beschickung wie früher, nur mit Fibrin, Wasser und Sauerstoff. Versuchsdauer $1^1/_2$ Wochen. — X. Beschickung wie bei dem vorigen Versuche. Versuchsdauer 12 Tage. — XI. Ganz wie der vorige Versuch. — Hierbei ist zu bemerken, dass bei den Versuchen IX, X und XI besondere Sorgfalt darauf verwendet wurde, beim Einlassen des Sauerstoffes zu dem ausgekochten Kolbeninhalte jeden möglichen Eintritt von atmosphärischer Luft soviel als irgend möglich zu vermeiden. Trotzdem ergaben, wie die tabellarische Zusammenstellung der Versuchs-

resultate ausweist, die Analysen des Gases immer einen Gehalt an Stickstoff. Die Zahlen drücken Cubikcentimeter aus.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
O	13,40	6,22	19,09	19,21	46,07	9,58	13,92	1,01	5,99	0,16	1.63
N	0,13	0,49	0,44	0,29	0,73	0,45	0,28	0,23	0,31	0,16	0,11
CO_2	8,81	26,67	18,37	0,32	1,18	1,20	6,05	10,31	8,08	19,23	7,45
Summa:	22,34	33,38	37,90	19,82	47,98	11,23	20,25	11,55	14,37	19,55	9,19
CO_2 : N	69,36	54,43	41,75	1,09	1,62	2,66	21,60	45,03	26,40	118,08	70,50

Das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Stickstoff erweist sich bei diesen Versuchen als ein ausserordentlich schwankendes und schon daraus lässt sich vermuthen, dass das Vorhandensein des Stickstoffes in der That auf eine Fehlerquelle zurückzuführen ist, nämlich auf das Eindringen atmosphärischer Luft während Ausführung der Versuche. Dies wird um so wahrscheinlicher, als die Resultate der beiden letzten Versuche, bei denen, wie erwähnt, besondere Vorsicht beim Einlassen des Sauerstoffes angewendet worden ist, einen relativ weit geringeren Stickstoffgehalt erweisen als die übrigen. Hiernach blieb nur noch zu untersuchen, ob dieser Fehler seinen Ursprung nicht etwa in dem Auspumpen der Kolben behufs Analyse des Gasgemenges habe. Es wurden daher noch zwei weitere Versuche ausgeführt, bei denen man das Auspumpen ganz vermied, indem man so kleine Kölbchen anwandte, dass man die Spitzen derselben unter Quecksilber abbrechen und die Gase unmittelbar ins Eudiometerrohr einsteigen lassen konnte. In beiden Fällen wurde das Gasgemenge absolut stickstofffrei gefunden. Wenn daher bei den obigen 11, sowie bei den früheren Versuchen des Vf.'s das Auftreten von Stickstoff beobachtet wurde, so erscheint es nahezu als gewiss, dass derselbe in der That nur von eingedrungener atmosphärischer Luft herrührt, welche trotz aller Vorsichtsmassregeln, sei es während des Einlassens von Sauerstoff, sei es während des Auspumpens der entwickelten Gase, durch die Kautschukverbindungen der Apparate Eintritt gefunden haben muss. Es steht somit fest, dass das gefundene Stickgas durchaus kein Product eines Oxydationsprocesses ist. Man wird daher bei Versuchen dieser Art Kautschukverbindungen zu vermeiden haben. Vf. erwähnt hierbei, dass Ludwig in Leipzig bei seinen Analysen der Blutgase eine ähnliche Beobachtung schon früher gemacht habe, indem er fand, dass, seit man an der Quecksilberluftpumpe die Kautschukverbindungen beseitigt, ein ungewöhnlicher Stickstoffgehalt der Blutgase nie mehr gefunden worden ist. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 292.)

H. Erler, Ueber das *Verhältniss der Kohlensäureabgabe zum Wechsel der Körperwärme*. (Med. C.-Bl. **14**. 230.)

W. v. Knieriem, *Asparaginsäure, ein Product der künstlichen Verdauung von Weizenkleber durch die Pankreasdrüse*. Eine grössere Quantität Weizenkleber wurde durch Pankreas verdaut, die Peptone, Leucin u. Tyrosin möglichst abgeschieden u. die Flüssigkeit alsdann mit Kupferoxydhydrat gekocht, von dem erhebliche Quantitäten in Lösung gingen. Aus dem Filtrate konnte ein Gemisch von Asparaginsäure und glutaminsaurem Kupfer erhalten werden. Beide Säuren sind durch Analysen sicher gestellt. Da Vf. nachgewiesen hat, dass die Asparaginsäure bei Einführung in den Körper Harnstoff giebt, so ist dieselbe als normales Zwischenproduct zur Harnstoffbildung zu betrachten. (Med. C.-Bl. **14**. 254.)

C. Schneider, Ueber die richtigsten Gebiete, auf denen die Wissenschaft Grundlagen geschaffen hat für eine *rationelle öffentliche Gesundheitspflege*. (Ind.-Bl. **13**. 165. 175. 181.)

8. Technische Chemie.

Ferd. Fischer, Ueber *Kesselsteinbildungen* und deren Verhütung. (Pol. Journ. **220**. 172.)

H. Göbel, Ueber die *Fortschritte in der Salpetersäurefabrication*. (Pol. Journ. **220**. 238.)

P. Ebell, Ueber die *Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase*. Aus des Vf.'s Untersuchungen ergiebt sich, dass die Oxyde des Zinns, des Eisens und Mangans, des Chroms und Aluminiums in bedeutender Menge von dem Glase in der Weissgluth zu klarem Flusse aufgenommen und bei langsamer Erkaltung theilweise krystallinisch ausgeschieden werden; Eisen und Mangan als Oxyd-Oxydul, Chrom und Aluminium, ebenso das Zinn, unverändert als Oxyde. Ein anderer Theil der in das Glas eingeführten Metalloxyde bleibt unausgeschieden in der amorphen glasigen Grundmasse zurück. Zwei Möglichkeiten liegen hier vor: entweder war das zugesetzte Metalloxyd in feurigem Flusse in

seinem ganzen Betrage chemich gebunden, und die krystallinische Ausscheidung ist Folge einer chemischen Zersetzung; oder das zugesetzte Metolloxyd wird von dem Glase nur zu einem gewissen Betrage chemisch gebunden, der Ueberschuss aber einfach von dem schmelzenden Glase gelöst. Im letzten Falle sind die Ausscheidungen lediglich der durch Abkühlung in Krystallen anschiessende Theil des gelöst gewesenen Oxydes. Die letztere Erklärung ist ungezwungener und wahrscheinlicher; die Aufnahme der Metalloxyde durch das Glas in den verschiedensten Verhältnissen verliert dadurch alles Auffallende. Wenn schmelzendes Glas ein Lösungsmittel für Metalle als solche ist, warum sollte es nicht ebenso gut ein Lösungsmittel für Metalloxyde sein, sobald ihre Menge das Maass überschreitet, in welchem sie von der Kieselerde gebunden werden können? Bei der Annahme, dass alles vom Glase aufgenommene Metalloxyd in feurigem Flusse chemisch gebunden ist, hat die Capacität der Kieselerde kaum noch eine bestimmte Grenze, sie muss von Temperaturgrad zu Temperaturgrad eine andere sein. Auch das Verhältniss des auskrystallisirten Theiles des Metalloxydes zu dem im Glase verbleibenden bietet Schwierigkeiten für diese Annahme: So gaben: 1,570 Grm. eines Thonerdeglases 0,361 ausgeschiedene Krystalle u. 0,584 Thonerde in der glasigen Grundmasse; die beiden letzten Quantitäten entsprechen keinem einfacheren Verhältniss als 5 zu 8 Atome, wenn man nicht wiederum zur Annahme seine Zuflucht nehmen will, dass die durch chemische Zersetzung frei gewordene Thonerde nur zum Theil auskrystallisirt u. der Rest ungebunden gelöst bleibt. Ferner spricht der Umstand, dass die Ausscheidung von Metalloxyden in Krystallen in hohem Grade von der Zeit abhängt und nicht blos von der Temperatur, mehr für Lösung als chemische Bindung. Denn selbst diejenigen Glasflüsse, die beim Abkühlen im Tiegel unmittelbar nach dem Schmelzen noch völlig klar blieben, gaben, mehrere Tage lang in der Muffel bei der Temperatur eben beginnender Erweichung geglüht, krystallinische Ausscheidungen. Endlich giebt die Farbe der Gläser mit Ausscheidungen einen Fingerzeig. Während bei geringerem Versatz mit Braunstein, d. h. so lange das Mangan noch chemisch gebunden wird, die Farbe violet oder rosenroth ist, ist sie in dem Glase mit auskrystallisirtem Oxyd-Oxydul eine ins Graue ziehende Fleischfarbe, offenbar die Mischfarbe der Farbe des chemisch gebundenen und des als Oxyd-Oxydul nach der Abscheidung der Krystalle noch gelöst zurückbleibenden Mangans. Die Annahme, dass im Glase neben gebundenen auch freie Metalloxyde vorhanden sind, dass das Glas unter Umständen nicht blos erstarrte Silicate, sondern erstarrte Lösung von Metalloxyden in geschmolzenen Silicaten vorstellt, wird sich nicht wohl zurückweisen lassen. Die beschriebenen Erscheinungen sind für die Metallurgie, in Bezug auf die Natur der Schlacken, u. für die Geologie in Bezug auf die Bildung der Silicatgesteine, wohl der Beachtung werth. Die Anwendung muss den Fachleuten überlassen bleiben; aber soviel ist experimentell als Thatsache festgestellt, dass in feurigem Flusse begriffene Silicate freie, an keine Kieselerde gebundene Metalloxyde krystallinisch ausscheiden können; ebenso dass die Beschaffenheit der aus feurigem Flusse hervorgegangenen Silicate in hohem Grade von der Dauer der Abkühlung abhängen u. darnach gänzlich verschieden ausfallen, bald als ein homogener Fluss, bald als ein Gemenge von sehr heterogenen Bestandtheilen erscheinen kann. Die beschriebenen Glasflüsse bildeten vor dem Erkalten ein völlig homogenes Glas, die des Eisens und Mangans sogar ein sehr leicht- und dünnflüssiges, die des Zinns, des Chroms und der Thonerde ein zähflüssiges; sie gehen auch wieder rückwärts in ein solches homogenes Glas über, sobald sie hinreichender Hitze ausgesetzt werden. Wenn daher ein Silicat oder Gemenge von Silicaten z. B. Magneteisen enthält und dieses Magneteisen sich im Schmelzen wieder auflöst, so schliesst der letztere Umstand keineswegs die Möglichkeit aus, dass dieses nämliche Magneteisen umgekehrt aus den nämlichen Silicaten im feurigen Flusse durch Erkalten auskrystallisirt. (Pol. J. **220**. 64. 155.)

Ueber die Existenz einer aus isolirten, mit materiellen Punkten zu vergleichenden Atomen bestehenden Materie,

von

BERTHELOT.

KUNDT und WARBURG gelangen bei ihren Untersuchungen über die spec. Wärme des Quecksilbergases (Pogg. Ann. **157**. 356; im Auszuge Ber. Chem. Ges. **8**. 945) zu dem Resultate, dass das Molekül des Quecksilbergases in Bezug auf seine thermischen und mechanischen Eigenschaften sich genau wie ein materieller Punkt verhält. Sie haben diese Schlussfolgerung aus der von CLAUSIUS 1857 gegebenen Formel

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\,\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$$

abgeleitet, wo K die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, H die totale Energie des Gases, γ u. γ' die specifischen Wärmen bei constantem Volumen, resp. constantem Drucke bedeuten, welche Grössen CLAUSIUS als unabhängig von der Temperatur und dem Drucke annimmt. Die Differenz γ' und γ würde für alle einfachen und zusammengesetzten Gase, den idealen gasförmigen Zustand vorausgesetzt, gleich sein. Ohne weiter auf die Untersuchung der Genannten einzugehen, will Vf. nur Zweifel dagegen erheben, ob es gestattet sei, auf den Quecksilberdampf Formeln anzuwenden, in denen sich für die specifische Wärme Werthe finden, die auf den idealen Gaszustand bezogen sind. In der That variirt für eine grosse Menge von Gasen die spec. Wärme bei constantem Drucke mit der Temperatur, und zwar in dem Verhältnisse von $^1/_4$, ja selbst von $^1/_3$. Dies ergiebt sich aus den Versuchen von REGNAULT über das Stickoxydul und die Kohlensäure, sowie aus den neueren Untersuchungen von EILHARD WIEDEMANN (Pogg. Ann. **157**. 1; C.-Bl. 1876. 418) über dieselben Gase, sowie über Ammoniak und Aethylen. Diese Variationen sind hier um so beachtenswerther, als sie innerhalb solcher Grenzen beobachtet wurden, für welche das Mariotte- und Gay-Lussac'sche Gesetz noch seine volle Gültigkeit bewahrt. Ebenso verhält es sich ohne Zweifel mit der spec. Wärme bei constantem Volumen und mit dem Verhältnisse der beiden spec. Wärmen, auf welches sich die oben angestellte Untersuchung stützt. Alle diese Grössen sind Functionen der Temperatur und können also nicht als constant betrachtet werden.

Nehmen wir z. B. mit CLAUSIUS an, dass die Differenz $\gamma' - \gamma$ für alle einfachen und zusammengesetzten Gase constant ist, so repräsentirt diese Grösse die durch die äussere Arbeit der Ausdehnung consumirte Wärme, welche für alle Gase, die dem Mariotte- u. Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, die gleiche ist. Die annähernde Constanz dieser Grösse resultirt übrigens schon ohne irgend welche Hypothese aus den im Jahre 1829 ausgeführten Versuchen von DULONG (Ann. Chim. Phys. [2] **41**. 156); seitdem ist die Constanz der durch die Ausdehnung gleicher Volumen elastischer Flüssigkeiten um den gleichen Bruchtheil ihres Volumens absorbirten Wärmemengen zum Gesetze erhoben. Hiernach wird die spec. Wärme bei constantem Volumen γ sich genau um dieselbe Grösse ändern, wie die spec. Wärme bei constantem Drucke γ', wenigstens innerhalb der genannten Grenzen; da nun nach den Versuchen von REGNAULT und WIEDEMANN γ mit der Temperatur abnimmt und zwar in nicht unbedeutenden Verhältnissen, so muss der Bruch $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ bei Temperaturerniedrigung grösser werden, da der Nenner fortwährend abnimmt und auch das Verhältniss der beiden spec. Wärmen wird mit der Temperaturerniedrigung zunehmen. Man kann daher erwarten, höhere Zahlen zu erhalten als 1,41, welche für verschiedene zusammengesetzte Gase gefunden wurde, und bei Temperaturen zwischen 200 und 300° selbst

Werthe, welche den von deutschen Physikern gefundenen Werth 1,67 erreichen, wenn nicht übertreffen. Der Gegenstand fordert daher zu neuen Untersuchungen auf, und Vf. will die Frage hiermit keineswegs entscheiden; es mag genügen, hier darauf hingewiesen zu haben, dass die Veränderlichkeit des Verhältnisses, der beiden spec. Wärmen und die Zunahme desselben im umgekehrten Sinne mit der Temperatur mögliche Consequenzen der für die specifischen Wärmen der Gase überhaupt beobachteten Veränderlichkeit sind.

Die Wissenschaft ist reich an Thatsachen, welche zeigen, mit wie grosser Vorsicht man die thermodynamischen Theorien auf die specifischen Wärmen der Dämpfe und Gase anwenden muss. Vf. erinnert nur an die Versuche über die specifischen Wärmen von den Dämpfen der Chloride des Phosphors, Arsens, Siliciums, Titans und Zinns, welche nach REGNAULT die aus der Clausius'schen Theorie abgeleiteten Werthe um $^1/_3$, ja selbst um $^1/_2$ übertreffen; ferner an die specifischen Wärmen des Chlors und des gasförmigen Broms, welche ungefähr um $^1/_4$ grösser sind als die der permanenten Gase (Wasserstoff oder Stickstoff).

Diese Thatsachen zeigen, dass die physikalische Kenntniss über die specifischen Wärmen der Gase noch viel zu unvollkommen ist, um darauf eine allgemeine mathematische Theorie zu gründen; namentlich erscheinen diejenigen Theorien zweifelhaft, welche sich auf die Unabhängigkeit der beiden specifischen Wärmen von der Temperatur und auf die Gleichheit derselben für alle wahren Gase stützen. Daher lässt sich auch die Frage, ob das Quecksilbergas aus materiellen Punkten oder ausgedehnten Atomen besteht, auf diesem Wege nicht entscheiden.

Ein aus materiellen Punkten, d. h. aus Atomen, die einer intermolecularen Bewegung unfähig sind, bestehendes Gas würde ein Körper von ganz exceptionellen Eigenschaften sein. Denn die absoluten Dimensionen der Gasmoleküle üben ja nicht nur einen Einfluss auf das Verhältniss der spec. Wärmen dieser Gase, sondern sie haben auch Antheil an den physikalischen Eigenschaften der flüssigen und festen Körper, welche durch die Condensation der Gase entstehen. Wenn daher die Moleküle des gasförmigen Quecksilbers mit materiellen Punkten zu vergleichen wären, während die Moleküle der anderen Gase eine Ausdehnung besässen, so müssten sicherlich die Eigenschaften eines solchen Gases ganz auffallend von denen der übrigen differiren. Ein aus materiellen Punkten bestehendes Gas könnte z. B. keine Spectrallinien geben, da die Entstehung derselben hauptsächlich von den intermolecularen Schwingungen abzuhängen scheint. Gleichwohl liefert das Quecksilbergas Spectrallinien, welche vollkommen vergleichbar sind mit denen der übrigen Metalle. Ferner müsste das flüssige und feste Quecksilber wohl sicherlich auch von den flüssigen und festen Körpern abweichen, welche durch Condensation anderer Gase entstehen, z. B. aus den Gasen des Kaliums, des Jods und auch des Wassers, welchen die atomistische Theorie eine mit dem Wasserstoffe und dem Stickstoffe zu vergleichende Molecularconstitution zuschreibt. 1 Grm. festes Quecksilber von —40° nimmt, wenn es bei 360° unter gewöhnlichem Drucke in Gas verwandelt wird, ein 3600 Mal so grosses Volumen ein, während 1 Grm. festen Wassers bei 400° in Dampf verwandelt ein 2900 Mal so grosses Volumen einnimmt. Die Vermehrung des Abstandes zwischen den Schwerpunkten der Moleküle ist daher bei beiden Körpern nur wenig verschieden. Denn sie beträgt beim Wasser ungefähr das 14 fache und beim Quecksilber das 15 fache ($\sqrt[3]{2900}$ und $\sqrt[3]{3600}$). Bei der Vergasung des Jods bei 400° ist der mittlere Abstand der Schwerpunkte der Moleküle ungefähr 11 Mal so gross als beim festen Jod. Die physikalischen Eigenschaften der festen Körper setzen nun eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Molekülen derselben voraus. Die Cohäsion, die Fähigkeit zu krystallisiren und die übrigen Eigenschaften des festen Quecksilbers sind aber keineswegs so verschieden von denen des Kaliums, des Jods oder des Wassers, dass man berechtigt wäre, zwischen den Molekülen des Queck-

silbers unendlich viel geringere reciproke Wirkungen anzunehmen, als zwischen denen des Jods oder des festen Wassers. Wenn nun aber die Wechselwirkungen der Mol. aller Körper im festen Zustande von gleicher Ordnung sind, so ist es schwer zu begreifen, wie diese Wirkungen bei nur 10 bis 15 Mal so grosser Entfernung so modificirt werden könnten, dass sie für die meisten Gase merklich bleiben, dagegen für den Quecksilberdampf vollständig unmerkbar werden sollten.

Schliesslich hebt Vf. noch Einiges vom chemischen Standpunkte aus hervor. Nach dem Avogadro'schen Gesetze bestehen alle einfachen und zusammengesetzten Gase in gleichen Volumen aus einer gleichen Zahl von Molekülen. Wenn man für das Quecksilber auf Grund seiner specifischen Wärme im festen Zustande das Atomgewicht berechnet, so erhält man, für Wasserstoff = 1, den Werth 200. Nun aber wiegt 1 Liter Quecksilberdampf nur 100 Mal so viel als 1 Lit. Wasserstoff; daher muss auf Grund des Avogadro'schen Gesetzes das Quecksilbermolekül 100 Mal so schwer sein als das Wasserstoffmolekül. Um diese Anomalie zu erklären, nimmt man bekanntlich an, dass das Quecksilbermolekül nur aus einem Atome besteht, während die des Wasserstoffes und fast aller übrigen Elemente zweiatomig sind. Mit anderen Worten, die Zahl der Moleküle des Wasserstoffes und des Quecksilbers wäre die gleiche, aber die Zahl der als chemische Einheiten wirkenden Massen, d. h. die Zahl der in 1 Lit. enthaltenen Atome wäre bei dem Quecksilber nur halb so gross als beim Wasserstoffe oder bei den übrigen Gasen. Vf. hat in seinem bekannten Werke (Synthèse chimique 154. 1876) diese Anschauung kritisirt. Hier erwähnt er nur, dass dieselbe sich nur auf Verhältnisszahlen stützt, ohne irgend etwas über den absoluten Werth und die innere Constitution der Atommassen selbst auszusagen. In der That könnte jedes Atom aus der Aggregation einer sehr grossen Menge noch kleinerer Theilchen bestehen, ohne dass die chemischen Theorien dadurch irgendwie modificirt würden.

Endlich sei darauf hingewiesen, dass die Ansicht von der Existenz einer einheitlichen fundamentalen Materie, welche durch ihre verschiedene Aggregation die chemischen Elemente bildet, eine Ansicht, gegen welche sich die ausgezeichnetsten Gelehrten nicht ablehnend verhalten, zu der Annahme von chemischen Elementaratomen führen würde, deren Masse (insbesondere beim Quecksilber mit dem Atomgewichte 100 oder 200) sicherlich weit von dem entfernt sein müsste, was man sich unter einem wirklichen Atom zu denken hat. (C. r. 82. 1226.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die chemische Constitution des Chlorkalkes, von C. Frederking. Die Ansichten über die Constitution des Chlorkalkes sind nach den verschiedenen Systemen verschieden gewesen. Folgende sind als die hauptsächlichsten hervorzuheben.

1. Zu Anfang dieses Jahrhunderts sah man denselben als eine Verbindung von überoxydirter Salzsäure mit Kalkerde an; nachdem man das Chlor als Element und den Kalk als Oxyd erkannt hatte, wurde der Chlorkalk als Oxychlorid angesehen (Berthollet).

2. Berzelius betrachtete die Einwirkung des Chlors auf Alkalien oder alkalische Erden, wie die Einwirkung des Schwefels auf diese und glaubte — da man (um 1820) die unterchlorige Säure noch nicht kannte —, dass neben chlorigsaurem Salze (CaO,ClO_2) Chlorkalium, respective Chlorcalcium 3(CaCl) entstehe.

3. Millon wollte die Bleichsalze wie Berthollet als Oxychloride ansehen, sich auf die verschiedenen Mengen Chlor, welche Kali und Natron aufnehmen, stützend, deren Hyperoxyde nicht von gleicher Zusammensetzung seien, da die Formel des Kaliumhyperoxydes KO_3, des Natriumhyperoxydes NaO_2 sei.

4. Gay-Lussac nahm im Chlorkalke eine niedere Oxydationsstufe des Chlors „Unterchlorige Säure" an, ohne dieselbe jedoch zu isoliren. Derselbe zeigte, dass Kali u. Natron gleiche Mengen Chlor aufnähmen, wenn sie als Hydrate mit Chlor behandelt würden, wogegen die kohlensauren Salze beider sich verschieden gegen Chlor verhalten, weil die Affinität der Kohlensäure zum Kali

so gross sei, dass sie aus dem unterchlorigsauren Kali einen Theil unterchlorige Säure frei mache, wogegen das Chlor zum kohlensauren Natron wegen geringerer Affinität sich wie gegen Kalihydrat verhalte. Diese Ansicht fand eine Stütze in der von BALARD (1820) isolirten unterchlorigen Säure und befestigte sich so die Ansicht von der Gegenwart zweier Salze (nach FRESENIUS Gemenge beider) in den Bleichsalzen; also im Chlorkalke unterchlorigsaures Calcium $CaCl_2O_2$ neben Chlorcalcium $CaCl_2$.

5. C. GÖPNER behauptet nun neuerer Zeit (1873. 625) wieder, dass dem Chlorkalke die Formel $CaCl_2O_2$ zukomme, derselbe also ein Hyperoxychlorid sei und giebt an: wenn Chlor auf kohlensaures Calcium wirke, so entstehe Chlorcalcium, unterchlorige Säure und Kohlensäure: $CaCO_3 + 4Cl = CaCl_2 + Cl_2O + CO_2$.

Wir sehen hieraus, dass sich das kohlensaure Calcium wie kohlensaures Kalium verhält (siehe GAY-LUSSAC unter 4. dieser Abhandlung), anders verhalte sich der Aetzkalk, bei dessen Anwendung sich eine geringe Menge Chlorcalcium bilde, u. soll an der Bildung dieses Salzes das dem Aetzkalke anhängende kohlensaure Calcium einestheils u. die mit dem Chlor übergerissene Salzsäure anderentheils Antheil haben. Derselbe Chemiker behauptet ferner (1874. 275), dass, wenn man nach GAY-LUSSAC Chlorkalk mit soviel Salpetersäure destillire, dass nur das unterchlorigsaure Calcium zersetzt werde, nicht unterchlorige Säure, sondern Chlor frei werde.

6. Nach dieser Angabe behandelte Vf. 10 Grm. eines 28 p. c. Chlor enthaltenden Chlorkalkes mit Wasser, bis der Rückstand kein lösliches Chlorsalz mehr enthielt und leitete in diese Lösung a) Kohlensäure in hinreichender Menge, erwärmte die nach unterchloriger Säure riechende Flüssigkeit, um die überschüssige Kohlensäure auszutreiben, sammelte das kohlensaure Calcium auf einem Filter, wusch es aus und erhielt bei 100° getrocknet 1,03 kohlensaures Calcium, also von 100 Chlorkalk 10.3. b) Aus der von a) abfiltrirten Flüssigkeit fällte er nun mit kohlensaurem Natrium und erhielt gewaschen und bei 100° getrocknet 4,02 kohlensaures Calcium, also von 100 Chlorkalk 40,2. c) Um nun zu erforschen, ob alles unterchlorigsaure Calcium durch Kohlensäure zersetzt werde, destillirte Vf. eine neue, mit Kohlensäure im Ueberschusse behandelte klare Chlorkalklösung aus einem Kolben mit Gasleitungsrohre u. fing das sich entwickelnde Gas in Wasser auf; dieses Wasser enthielt nur eine Spur unterchloriger Säure. Im Kolben, aus dessen Inhalt die überschüssige Kohlensäure des entstandenen zweifach kohlensauren Calciums ausgetrieben war, schied sich kein einfach kohlensaures Calcium ab und hatte sich somit die freie unterchlorige Säure wieder des Calciums aus dem kohlensauren Calcium bemächtigt, resp. die Kohlensäure ausgetrieben. d) Um zu sehen, ob aus der im Kolben von c) gebliebenen Flüssigkeit durch eine so grosse Menge Salpetersäure, als zur Zersetzung des unterchlorigsauren Calciums nöthig waren, unterchlorige Säure oder Chlor frei werde, destillirte Vf. die Flüssigkeit mit wenig Salpetersäure, die übergegangene Flüssigkeit gab mit Quecksilber (nach WOLTERS) geschüttelt Quecksilberoxychlorid, enthielt also unterchlorige Säure, nicht Chlor. SCHORLEMMER (1874. 275. 402) ist zu denselben Resultaten gekommen, d. h. er hat stets auf die angegebene Art nur unterchlorige Säure, nicht Chlor erhalten. Bei einem Ueberschusse an Salpetersäure muss natürlich Chlor frei werden. e) Zur Unterscheidung der unterchlorigen Säure von Chlor schlug Vf. noch folgenden Weg ein: er setzte der Flüssigkeit, welche eines oder das andere enthalten sollte, ein Blättchen echtes Blattgold zu, war Chlor vorhanden, so löste sich das Gold und gab, namentlich nach Concentration der Lösung, die Goldreactionen. Unterchlorige Säure lässt das Gold ungelöst und erfolgt die Lösung erst nach Zusatz von Salzsäure, also durch Freiwerden von Chlor.

7. F. GRACE CALVERT behauptet (1872. 472), dass, wenn man durch eine klare Lösung von Chlorkalk Kohlensäure leite, diese das Chlorcalcium unberührt lasse, wogegen das unterchlorigsaure Salz zersetzt werde, es entstehe kohlensaures Calcium, und unterchlorige Säure werde in Freiheit gesetzt, nebenbei bilde sich zweifach kohlensaures Calcium, welches durch Erhitzen Kohlensäure verliere und zu einfach kohlensaurem Calcium werde; sammle man dieses auf einem Filter und wäge es als schwefelsaures Calcium, so enthalte die abfiltrirte Flüssigkeit nur Chlorcalcium, das man in bekannter Weise bestimmt. Das mit Kohlensäure gefällte kohlensaure Calcium berechnet man auf unterchlorigsaures Calcium. Die auf solche Weise geprüften Chlorkalksorten englischer Fabriken ergaben CALVERT einen Gehalt von 1 Thl. unterchlorigsaurem Calcium auf 2 Thle. Chlorcalcium.

8. Diesen Versuch hat Vf. angestellt, doch den Calciumgehalt nicht als schwefelsaures Calcium, sondern als Calciumcarbonat gewogen und stellt sich das (nach 6 a. c. d. dieser Abhandlung) durch Kohlensäure gefällte Calciumcarbonat nicht als aus dem unterchlorigsauren Calcium stammend, sondern aus dem durch Chlorcalcium, vielleicht auch aus dem durch unterchlorigsaures Calcium in Lösung gegangenen Calciumhydroxyd stammend dar. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass das Chlorcalcium mit Calciumhydroxyd leicht basisches Salz bildet und diese Thatsache hat Vf. durch folgenden Versuch bestätigt gefunden. Er schüttelte eine Lösung von 1 Thl. Chlorcalcium in 3 Thlen. Wasser mit Calciumhydroxyd u. filtrirte die Lösung nach 12 Stunden ab, diese Lösung gab nun durch hineingeleitete Kohlensäure einen reichlichen Niederschlag von Calciumcarbonat, wogegen die Chlorcalciumlösung für sich durch hineingeleitete Kohlensäure klar blieb. Es muss also das durch Kohlensäure aus der Chlorkalklösung gefällte kohlensaure Calcium als Calciumhydroxyd angesehen werden.

9. In neuester Zeit hat nun STAHLSCHMIDT (1875. 562) die Ansicht ausgesprochen, dass

Wenn 3 At. Calciumhydroxyd mit 4 At. Chlor zusammentreten, die Verbindung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$3(CaH_2O_2) + 4\,Cl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2(CaHClO_2)$$

diese letztere Verbindung wäre also Calciumhydroxyd, in welchem 2 At. H durch 2 At. Chlor ersetzt sind; kommt dieses Chlor enthaltende Calciumhydroxyd mit Wasser zusammen, so zerfällt es in Calciumhydroxyd und unterchlorigsaures Calcium:

$$2(CaHClO_2) + Aq = CaH_2O_2 + CaCl_2O_2,$$

hierdurch lässt sich der Ueberschuss von Calciumhydroxyd, welches durch Chlorcalcium (nach 6 a—c und 8) in Lösung erhalten wird, nicht allein, sondern auch, wie Stahlschmidt angiebt, erklären, dass dieses Calciumhydroxyd kein Chlor mehr aufzunehmen im Stande ist.

10. Berechnen wir nun die Zusammensetzung des Chlorkalkes, wie Stahlschmidt ihn sich construirt denkt, so bestände er im gelösten Zustande aus:

unterchlorigs. Calcium	1 At.	= 143
Chlorcalcium	1 „	= 111
Calciumhydroxyd	2 „	= 74
Wasser	2 „	= 36
	Atomgewicht	= 364

Derselbe giebt durch die gehörige Menge irgend einer Säure 4 At. Chlor = 142 aus:

$$364 : 142 = 100 : x = 39 \text{ p. c.}$$

Rechnen wir hierzu noch 18—20 p. c. Calciumhydroxyd, Talk-, Thon- u. Kieselerde etc., welche im Aetzkalke enthalten sind und welche ungelöst bleiben, so stellt sich der Chlorgehalt des Chlorkalks folgendermaassen: $364 : 142 = (100—20)\ 80 : x = 31{,}2$.

Fresenius fand nach mehreren Analysen:

unterchlorigs. Calcium	1 At.	= 143
Chlorcalcium	1 „	= 111
Calciumhydroxyd	2 „	= 148*
Wasser	2 „	= 36
		438

11. Vf. erhielt bei der Untersuchung eines 28 p. c. Chlor enthaltenden Chlorkalks aus 100: a durch Kohlensäure gefällt = 10,3 Calciumcarbonat, dieses entspricht: $100 : 74 = 10{,}3 : x = 7{,}622$ Calciumhydroxyd. — b. Durch Natriumcarbonat gefällt aus 100 = 40,2 Calciumcarbonat.

Berechnen wir nun, dass 4 At. Chlor 2 At. Calcium binden (2 At. ($CaCl_2$) und $CaClO_2$), so binden 28 Chlor $= 142 : 80 = 28 : = 15{,}774$ Ca. — c. In 40,2 Calciumcarbonat sind:

$$100 : 40 = 40{,}2 : x = 10{,}080 \text{ Calcium } 16{,}080—15{,}774 = 0{,}306,$$

welcher Ueberschuss auf die bei der Chlorentwickelung mit übergerissene Salzsäure, Chlorcalcium bildend, zu berechnen ist $40 : 111 = 0{,}306 : x = 0{,}849\ CaCl_2$. — d. Wir haben also in dem 28 p. c. Chlor enthaltenden Chlorkalk:

unterchlorigs. Calcium (14 p. c. Chlor)	= 28,197
Chlorcalcium (14 p. c. Chlor)	= 21,887
Chlorcalcium durch übergerissene Salzsäure erzeugt	= 0,849
Calciumhydroxyd	= 7,622
Fremde unlösl. Bestandtheile, Wasser	= 41,445
	100,000

(Pharm. Centralh. 17. 42.)

Technische Notizen.

Fetthaltiges Condensationswasser als Kesselspeisewasser und dessen Reinigung, von Joh. Stingl. (Schluss). Die Analyse des Wassers, das mit einer Temperatur von 40 bis 50° von der Condensation kommt, ergab in 10000 Thln.:

---

*Hier sind jedenfalls die unlöslichen Bestandtheile des Chlorkalkes mit aufgezählt und zeigt ein solcher Chlorkalk 32,4 p c. Chlor.

Kalk	0,8631 Thle.	Kohlensaurer Kalk	1,3091 Thle.
Magnesia	0,3334	Kohlens. Magnesia	0,6930
Schwefelsäure	0,1858	Gyps	0,3158
Chlor	0,0816	Chlormagnesium	0,0134
Kieselsäure	0,0023	Kochsalz	0,1200
Eisenoxyd u. Thonerde	0,0241	Eisenoxyd u. Thonerde	0,0241
Alkalien (Natron)	0,0653	Kieselsäure	0,0023
Glühverlust	0,4138 entspr.	Organisches	0,4138
		Summe	2,8915 Thle.

Die Summe der direct gefundenen Bestandtheile betrug in 10000 Thln. 2,3561 Thle.

Der aus diesem Wasser sich bildende Kesselstein hatte eine dunkel graubraune Farbe und war mürbe; das Pulver desselben wurde von Wasser schwer benetzt. Mit Salzsäure brauste dasselbe stark auf und auf der Oberfläche der salzsauren Lösung schied sich eine schwarze Fettmasse ab, welche mit Aether ausgeschüttelt, etwa 5,19 p. c. eines braunen Oeles gab. Die Zusammensetzung war

Kohlensaurer Kalk	51,42 p. c.	Thonerde	0,31 p. c.
Kohlensaure Magnesia	11,30	Kieselsäure	0,34
Magnesiumoxydhydrat	3,90	Fettsäure	5,19
Gyps	6,63	Verbrennliches	8,46
Eisenoxyd	12,75	Summe	100,30 p. c.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass das Wasser wegen seines grossen Gehaltes an kohlens. Kalke bedeutende Inkrustationen geben und dass der Fettgehalt des Wassers lösend auf das Kesselblech wirken muss. Berücksichtigt man noch, dass Gussstahlbleche gegen Ueberhitzungen empfindlicher sind als gewöhnliche Kesselbleche, so sind die erwähnten raschen Beschädigungen der Kessel leicht erklärlich, zumal wenn man bedenkt, dass eine Masse von nahezu 4 Ctr. im Verlaufe eines 10tägigen Betriebes auf der oberen Seite der Siederohre sich absetzte und die Oberfläche derselben von dem Wasser isolirte.

Um nun das erwähnte Wasser von seinem Gehalte an kohlensaurem Kalk und auch theilweise von der kohlensauren Magnesia zu befreien und das suspendirte Fett zu entfernen, wurde dasselbe, auf Grund eines vorläufigen Versuches im Kleinen, mit einer Lösung von Aetzkalk versetzt und hierauf in einem Berenger'schen Filtrirapparate (Pol. Journ. **209**. 175) filtrirt. Der hierbei entstehende Niederschlag von kohlensaurem Kalk umhüllt zum Theil die suspendirten Fettheilchen und hält sie auf diese Weise mechanisch in der Filtermasse zurück; ferner wirkt der zugesetzte Aetzkalk chemisch auf das Fett, indem unlösliche Kalkseife entsteht. Diese Reaction wirkt begünstigt durch passende Temperatur und innige Mischung in dem sogen. „Melangeur", worin das Wasser durch 8 bis 10 Minuten mit dem zugespritzten Kalkwasser verbleibt, ehe es auf die Filter gelangt. Das gereinigte Wasser fliesst aus den Filtern ganz klar ab. Das so präparirte Wasser enthält in 10000 Theilen:

Kalk	0,1844 Thle.	Kohlensaurer Kalk	0,1773 Thle.
Magnesia	0,2013	Kohlensaure Magnesia	0,4135
Eisenoxyd u. Thonerde	Spuren	Gyps	0,2068
Schwefelsäure	0,1217	Chlormagnesium	0,0108
Chlor	0,1500	Kochsalz	0,2351
Kieselsäure	Spuren	Eisenoxyd u. Thonerde	Spuren
Alkalien	0,1058	Kieselsäure	Spuren
Glühverlust	0,1512 entspr.	Organische Stoffe	0,1512
		Summe	1,1947 Thle.

Fett konnte in diesem Wasser nicht nachgewiesen werden. Die organische Substanz wurde durch die Reinigung von 0,4138 Thle. auf 0,1512 Thle. vermindert. Der technische Director des erwähnten Etablissements, Bidtel, theilt mit, dass nach Einführung dieses Verfahrens die wieder hergestellten Kessel bereits drei Monate in angestrengtem Betriebe gewesen sind, dass sich der Niederschlag an den vom Feuer stark angegriffenen Stellen nur in Papierdicke vorfindet und fast gänzlich aus Gyps besteht; er ist leicht zu entfernen und wiegt nach einem dreimonatlichen Betriebe nicht mehr als etwa 5 Kilogrm. pro Kessel. Der untersuchte Kesselstein bildet eine lockere graubraune Masse und ergab bei der Analyse:

Kohlensaurer Kalk	19,30 p. c.	Kieselsäure	2,04 p. c.
Kohlensaure Magnesia	1,26	Org. (in Aether unlösl.)	7,35
Magnesiumoxydhydrat	45,02	Fett	Spuren
Gyps	15,12		
Eisenoxyd	9,43	Summe	99,52 p. c.

Es besteht also dieser Kesselstein beinahe zur Hälfte aus Magnesiumhydrat, was bei Niederdruckkesseln selten vorkommt, in diesem Falle auch wenig schadet, da die Kesselsteine nicht fest

sind. Für Hochdruckkessel muss aber die Magnesia entfernt werden, da', wie Vf. in einer späteren Mittheilung zeigen wird, die Magnesiasalze — besonders kohlensaure — im Vereine mit Gyps sehr harte Kesselsteine liefern. Da Kalk allein und in keinem Ueberschusse verwendet, die kohlens. Magnesia nur theilweise fällt, so muss für Hochdruckkessel und für magnesiareiche Wässer eine Mischung von Aetzkalk und Aetznatron in der richtigen Verdünnung zur Prägnirung verwendet werden. Dieses Gemenge fällt auch die Fettsäuren.

Eine dem Originale beigegebene Skizze zeigt die Einrichtung des Apparates.

Wenn das zu reinigende Wasser, wie in dem vorliegenden Falle, arm an Gyps und Magnesiasalzen ist und die Kessel mit 4 bis 5 Atmosphären Spannung arbeiten, so genügt die Anwendung des Kalkes. Gilt es', ein Wasser von seinem Kalke und Magnesiasalzen so weit zu befreien, als es in Folge der Löslichkeitsverhältnisse dieser sogen. unlöslichen Niederschläge möglich ist, so wird die Anwendung mehrerer Reagentien nöthig und in Folge dessen auch der Apparat etwas complicirter. (Pol. Journ. **215**. 115.)

Ueber das Weichmachen von Wasser nach Bérenger und Stingl's Methode, von W. Kalmann. In der Kammgarnfabrik zu Vöslau bei Wien wird bereits seit 2 Jahren sowohl das Kesselspeise- als auch das Wäschereiwasser nach der Methode von Bérenger und Stingl mit einer wässerigen Lösung von Kalkhydrat und Aetznatron präparirt. Vf. hatte Gelegenheit, längere Zeit an Ort und Stelle die Wirksamkeit dieser Methode zu beobachten, und erhielt von der Direction der genannten Fabrik Proben des Wassers, bevor es in den Apparat eintritt, und des präparirten Wassers zur Analyse, welche folgende Resultate gab. 10000 Thle. Wasser enthalten:

	Vor der Reinigung	Nach der Reinigung		Vor der Reinigung	Nach der Reinigung
Kalk	1,2655 Thle.	0,0388 Thle.	Schwefelsäure	0,8834 Thle.	0,9116 Thle.
Magnesia	0,8324	0,1340	Chlor	0,1458	0,1829
Natriumoxyd	0,0305	1,2441	Kieselsäure	0,1130	0,0606
Eisenoxyd und Thonerde	0,0060	0,0048	Glühverlust	0,0355	0,0333
Kohlensäure	1,3608	0,0298	Rückstand	4,6729 Thle.	2,6399 Thle.

Daraus berechnen sich folgende nähere Bestandtheile für 10000 Thle. des Wassers:

	Vor der Reinigung	Nach der Reinigung		Vor der Reinigung	Nach der Reinigung
Kohlensaurer Kalk	1,9294 Thle.	0,0693 Thle.	Chlornatrium	0,0577 Thle.	0,3015 Thle.
Kohlens. Magnesia	0,9772	—	Eisenox. u. Thonerde	0,0060	0,0048
Schwefels. Magnesia	0,9238	—	Kieselsäure	0,1130	0,0606
Schwefels. Kalk	0,4492	0,0010	Magnesia	—	0,1944
Chlormagnesium	0,1483	—	Schwefels. Natron	—	1,6181
			Organ. Substanz	0,0355	0,0333

Aus diesen Analysen geht hervor, dass das Wasser durch die Präparation von seinen Härte machenden Substanzen bis auf eine geringe Menge, welche der Löslichkeit der betreffenden Salze entspricht, befreit wurde. Das Wasser schied, zur Speisung des Dampfkessels verwendet, nach 2 bis 3 Monaten eine geringe Menge Schlamm aus, welcher durch Ausblasen entfernt werden konnte, während vor Einführung der Weichmachungsmethode sich schon nach 14 Tagen so viel eines sehr harten Kesselsteines abgesetzt hatte, dass der Kessel mittels des Meissels gereinigt werden musste.

(Schluss folgt.)

Meersalzgewinnung in Griechenland, von X. Landerer. Alles in Griechenland auf 5 Salinen (früher 20—24) gewonnene Salz ist Meersalz, welches dadurch erfolgt, dass man im Monat April das Meerwasser in Salzgärten leitet, wo dann im September die Abscheidung des Salzes beginnt. Man erzeugt 9—10 Mill. Oken Salz, genügend für die Bevölkerung von $1^1/_2$ Mill. Menschen. Die Oka Salz = 1280 Drachmen oder Gramm kostet im Kleinhandel 30 Lepta (1 Drachme = 100 Lepta; 100 Frcs. = 111 Dr. 70 Lepta) und das Salz, dessen Gewinnung Monopol der Regierung ist, wird von den 60 Staatsmagazinen aus an die Kaufleute zu 16 bis 20 Lepta abgegeben. Vieh- und Düngesalz zu 10 bis 12 Lepta die Oka. Das Salz ist sehr schön, aber wasserhaltig und sehr hygroskopisch. Man gewinnt aus 100 Oken Meerwasser 3—$3^1/_2$ Oken Salz, so dass für die obige Production 40—50 Mill. Oken Meerwasser nöthig sind. (B. u. H.-Ztg. **35**. 189.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 28. **Chemisches** 12. Juli 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Werthigkeit als Princip der Classification, von Edm. Bourgoin. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Kohlrausch, Ueber die von W. Weber u. R. Kohlrausch gegebene *Zurückführung der Stromintensitäts-Messungen auf mechanisches Maass.* (Pogg. Ann. **157**. 641.)

Siemens, Ueber die *Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit des Selens von Wärme und Licht.* (Monatsber. der Berl. Akad. 1876. 95; vergl. C.-Bl. 1875. 721.)

De la Rue und **H. W. Müller,** Ueber die *Länge der Funken einer Batterie von 600—1200—1800 und 2400 Chlorsilberstab-Elementen* und über einige Erscheinungen, welche bei der Entladung von 5640 Elementen beobachtet werden. (Monatsber. der Berl. Akad. 1876. 90; C.-Bl. 1876. 1.)

F. Klein, Ist Oersted oder Schweigger der *Entdecker des Elektromagnetismus.* (Pogg. Ann. **157**. 647.)

Lockyer, Ueber *neue Calciumlinien.* (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 569.)

E. Priwoznik, Nachträgliche Bemerkungen über die *in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle.* Nach des Vf's. Beobachtungen lässt sich in diesen Elementen bisher nur die Bildung des krystallisirten *Chlorzink-Ammoniaks*, $ZnCl_2(NH_3)_2$, constatiren. (Ber. Chem. Ges. **9**. 612.)

2. Allgemeine Chemie.

Th. Schlösing, Ueber den *Ammoniakaustausch zwischen den natürlichen Wässern und der Atmosphäre.* Bei seinen früheren Untersuchungen (S. 66. 305) hat Vf. den Ammoniakaustausch zwischen der Atmosphäre einerseits und Regen, Thau und Nebel andererseits studirt. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf dieselbe Erscheinung bei Temperaturen unter 0°, wo also der Wasserdampf der Luft sich zu Reif oder Schnee condensirt. Unter dieser Form verliert das Wasser die Fähigkeit, kohlens. Ammoniak aus der Luft zu entnehmen, was sich durch sehr einfache Experimente darthun lässt. Eine grosse U-förmige Röhre wird in 15—20 Lit. einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee getaucht, welche, dicht in Häckerling gepackt, mehrere Tage lang eine Temperatur von —20° bewahrt. Man leitet dann durch die Röhre feuchte Luft, welche eine bekannte Menge Ammoniak enthält, bis das in derselben angesetzte Eis den Durchgang der Luft versperrt. Dann bestimmt man das darin enthaltene Ammoniak. Folgendes sind die Resultate:

Ammoniakgehalt der Luft	1,2 Mgrm. in Cubmtr.
Dauer des Versuches	48 Stunden
Luft durch den Ballon geleitet	7 Cubmtr., enthalt. 8,4 Mgrm. Ammoniak
Schmelzwasser des Eises	35 Grm.
Ammoniak in diesem Wasser	0.

Wenn diese 35 Grm. Wasser von 0° gewesen wären, so würden sie 3,1 Mgrm. Ammoniak gelöst haben. Das Resultat ist dasselbe, wenn die Temperatur weniger niedrig ist, z. B. auf

—3° durch eine Kältemischung von Eis und Salpeter erhalten wird. Es ist dann passend, die Berührungsfläche des Glases mit der Kältemischung zu vergrössern, indem man statt der U-Röhre einen 2 Lit. fassenden tubulirten Ballon nimmt. Auch muss man noch eine andere Vorsichtsmaassregel anwenden, weil die Luft bei ihrem Eintritte in den Ballon an dem Einströmungsrohre flüssiges und in Folge dessen ammoniakhaltiges Wasser absetzt, welches sich zu Tropfen vereinigt und auf den Ballon fallen würde, wenn man nicht dafür Sorge trägt, dasselbe besonders aufzufangen. Dieser Versuch zeigt also, dass der Wasserdampf der Luft, indem er sich in der Atmosphäre zu Schnee od. unter anderen Formen in festem Zustande condensirt, kein Ammoniak aufnimmt, mag dasselbe nun frei oder an Kohlensäure gebunden sein. Wie erklärt es sich nun, dass man den Schnee häufig ebenso reich an Alkali gefunden hat als den Regen? Hierauf lässt sich antworten: 1. dass man wohl zu unterscheiden hat zwischen trocknem Schnee, dessen Temperatur unterhalb 0° ist und welcher kein atmosphärisches Ammoniak aufnimmt, und feuchtem Schnee, der davon um so mehr löst, als die Menge des in ihm enthaltenen flüssigen Wassers beträgt; 2. dass in Folge der Langsamkeit des Schneefalles und der enorm entwickelten Oberfläche der Schneekrystalle dieselben mehr als der Regen geeignet sind, das in der Luft schwebende salpetersaure Ammoniak auf sich zu condensiren. Man weiss, dass dieses Nitrat in Berührung mit Eis so viel zum Schmelzen bringt, als nöthig ist, um sich darin zu lösen; die von den Schneeflocken berührten schwebenden Salztheilchen werden daher alsbald geschmolzen und aufgenommen. Aus diesen Versuchen im Zusammenhange mit den früheren ergiebt sich, dass der Wasserdampf und das Ammoniak, obgleich sie aller Wahrscheinlichkeit nach einen gemeinsamen Ursprung haben, nämlich das Meer, sich zwar zusammen wieder niederschlagen aber in sehr verschiedenen Verhältnissen, je nach Maassgabe der Temperatur. Unter 0° ist die Verbindung beider unterbrochen und nur das Wasser allein schlägt sich nieder, während das Ammoniak in der Atmosphäre verbleibt. Die Luft wird daher niemals ganz von Ammoniak befreit. Dieser Widerstand des Ammoniaks gegen seine Condensation durch Schnee und Eisnadeln giebt eine Erklärung einer wohl constatirten aber dennoch sehr aussergewöhnlichen Erscheinung, nämlich von dem Reichthume gewisser Nebel an Ammoniak, z. B. desjenigen, welchen Boussingault zu Liebfrauenberg beobachtet hat und der ein Wasser absetzte, welches 40 Mgrm. Alkali im Liter enthielt. Nimmt man an, dass eine Schicht Luft A von einer Temperatur über 0° sich auf einer anderen Luftschicht B von einer Temperatur unter 0° lagere, so bildet sich an der Grenze beider Luftschichten ein Gemenge und zugleich eine Condensation von Wasserdampf in feinen Tröpfchen, welche eine gewisse Menge Ammoniak enthalten; indem diese fallen, dringen sie zuerst in B ein und verwandeln sich dort in Eisnadeln; dabei geben sie Ammoniak wieder ab, welches sich dem in B schon enthaltenen zumischt. Man begreift auf diese Weise, dass eine Luftschicht auf Kosten einer anderen, darüber gelagerten, an Ammoniak bereichert werden kann. Man theile nun B in eine Reihe Schichten b_1, b_2, b_3, welche sämmtlich kälter als 0° sind. Zwischen zwei dieser Schichten geht nach und nach von oben her die eben beschriebene Erscheinung vor, und so vermehrt sich der Alkaligehalt der tiefer liegenden Schicht stets auf Kosten der höher gelegenen. Wenn nun in der Nähe des Erdbodens die Temperatur wieder über 0° steigt, so werden die Condensationsproducte, welche zuerst flüssig waren u. dann erstarrten, wieder schmelzen und einen Nebel bilden, welcher nun relativ grosse Mengen Ammoniak in sich aufnehmen kann. (C. r. 82. 969.)

A. Terquem, Bereitung der Plateau'schen *Glycerinflüssigkeit.* Die Seifenlösung, welche man zur Herstellung dünner Flüssigkeitslamellen benutzt, giebt, wie schon Platkau erkannt hat, bessere Resultate, wenn man oleïnsaures Natron statt Seife zu ihrer Bereitung anwendet. Das stearinsaure Natron macht nämlich das Wasser, worin man es löst, nicht recht schaumig, im Gegentheile zersetzt es sich und das milchige Ansehen, welches Seifenwasser darbietet, rührt von vorhandenem stearinsauren Salze her; denn die Lösungen des oleïnsauren sind vollkommen durchsichtig u. klar. Allein es ist schwierig, sich vollkommen reines oleïnsaures Natron zu verschaffen oder aus der käuflichen Oleïnsäure, die bei Weitem nicht rein ist, darzustellen. Vf. hat gesucht, diese Schwierigkeit zu beseitigen und eine Glycerinflüssigkeit von fast constanter Zusammensetzung zu bereiten, was für eine Seife man auch anwende. Zu dem Ende hat er die Eigenschaft der oleïnsauren Salze benutzt, in Alkohol viel löslicher zu sein als die stearinsauren. Man nehme Marseiller Seife und zertheile sie in sehr dünne Stücke, um sie gut trocknen zu können. Am bequemsten ist es, die Seife mittels eines Hobels in Späne zu verwandeln. Legt man diese Späne im Sommer auf einige Stunden in Sonnenschein oder im Winter auf den Ofen, so trocknen sie vollständig aus. Man bringt sie dann in eine Flasche mit Alkohol von 80°. Ein stärkerer Alkohol löst zu wenig oleïnsaures Salz, ein schwächerer löst zu viel stearinsaures. Die Dichtigkeit des Alkoholes von 80° ist = 0,865. Gesättigt mit Seife bei der Temperatur 15°, zeigte er 74° am Centesimal-Alkoholometer; seine Dichtigkeit ist 0,880 und 10 C.-C. enthalten 0,742 Grm. Seife. Die alkoholische Lösung muss in der Kälte bewerkstelligt werden, denn, wenn man sie erhitzt, löst sich die Seife in sehr grosser Menge und beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer festen Masse, selbst wenn nur 4 Grm. Seife in 100 C.-C.

Alkohol enthalten sind. Andererseits macht man ein Gemenge von Glycerin und Wasser in solchem Verhältnisse, dass das Gemenge am Baumé'schen Aräometer 17,1° zeigt, oder (bei 20°C.) eine Dichtigkeit von 1,35 hat, was einem Gemenge von gleichen Volumen Wasser und Glycerin beim Maximum seiner Concentration entspricht. Das käufliche Glycerin enthält sehr verschiedene Mengen Wasser; bald ist es fast wasserfrei, bald bedeutend wasserhaltig. Man thut gut, die Flasche, welche das mit Wasser verdünnte Glycerin enthält, in siedendem Wasser zu erhitzen, um die Entwickelung von Conferven zu verhüten. Um das endliche Gemenge zu bereiten, nimmt man 100 C.-C. des mit Wasser verdünnten Glycerins und fügt 25 C.-C. der alkoholischen Seifenlösung hinzu; die Flüssigkeit trübt sich öfters, weil das käufliche Glycerin schwefelsauren Kalk und Kalk enthält. Man bringt sie zum Sieden, um den Alkohol zu vertreiben, und erkennt die vollständige Vertreibung desselben daran, dass die Siedetemperatur über 100° steigt. Nun lässt man die Flüssigkeit erkalten, giesst sie in eine graduirte Eprouvette und fügt so viel Wasser hinzu, bis das Volum gleich 100 C.-C. geworden ist. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit mehrmals, um den gebildeten oleïnsauren Kalk zu entfernen. Diese Filtration ist schwierig, weil die Flüssigkeit Anfangs trübe durch das Filtrat geht, und zuletzt gar nicht mehr. Die Filtration erfolgt regelmässiger, wenn man in den Trichter einen Baumwollenpfropfen steckt u. diesen, je nach der Schnelligkeit des Durchlaufens der Flüssigkeit, mehr oder weniger stark einstopft. Welche Rolle das Glycerin bei Verlängerung der Ausdauer der Seifenblasen spielt, ist noch nicht vollkommen festgestellt. Plateau nimmt an, dass es vor Allem den Zweck habe, die Verdampfung zu verhüten; allein man kann das Glycerin durch jede andere Substanz ersetzen, welche die Zähigkeit des Seifenwassers erhöht. So kann man z. B. folgende Flüssigkeit anwenden, die leichter zu bereiten ist als die Glycerinflüssigkeit. Man löse in 100 Grm. warmen Wassers 1 Grm. getrockneter Marseillerseife auf, filtrire in der Kälte, um den unlöslichen Niederschlag zu entfernen, hierauf fügt man 40 Grm. weissen Zuckers auf 100 C.-C. des Seifenwassers hinzu. Die mit dieser Flüssigkeit gebildeten Blasen halten sich oft mehrere Stunden; allein zu optischen Versuchen ist sie weniger gut als die Glycerinflüssigkeit, weil die Lamellen zerreissen, ehe sie eine so geringe Dicke wie mit letzterer Flüssigkeit erlangt haben. (Pogg. Ann. **157**. 632.)

3. Anorganische Chemie.

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber einige *Reactionen der Chlorüre des Bors und des Siliciums*. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 476; C.-Bl. 1873. 163.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Untersuchungen über das *Silicium*, seine Subfluorüre, Subchlorüre und Oxychlorüre; *organische Derivate der Siliciumoxychlorüre*. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 452, C.-Bl. 1871. 610; 1872. 70; 1873. 162.)

J. Ogier, Ueber ein *neues Kaliumsulphat*. Als Vf. sulphobenzols. Kalium durch Auflösen von Benzol in rauchender Schwefelsäure und Sättigen der Lösung durch kohlensaures Kali bereiten und das so erhaltene Salz durch successive Krystallisation reinigen wollte, schied sich aus der ersten Mutterlauge ein Salz in sehr harten gelben Krystallen ab, welche beim Erhitzen decrepitirten, Chlorbarium fällten und überhaupt die Eigenschaften des schwefelsauren Kaliums besassen. Nach Auflösen dieses Salzes in heissem Wasser schieden sich beim Abkühlen der Lösung grosse dünne weisse durchscheinende Krystallblätter ab, welche zwar die Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Kaliums, jedoch eine von diesem ganz verschiedene Krystallform besassen. Die Analyse ergab die Formel $SO_3KO + {}^1/_2HO$. Vf. ist der Ansicht, dass diese Abweichung in der Krystallform von einer geringen Beimengung sulphobenzolsauren Kaliums herrührt. (C. r. **82**. 1055.)

R. Godeffroy, Bestimmung der *Atomgewichte von Cäsium und Rubidium*. Wenn Cl = 35,5 und Ag = 108 genommen wird, so beträgt nach des Vf's. Untersuchungen das Atomgewicht des Cäsiums = 132,627 und das des Rubidiums 85,52475. Nimmt man dagegen Chlor = 35,46 und Ag = 107,94, so erhält man für Cäsium 131,557 u. für Rubidium 85,476. Bunsen fand Cs = 132,99 und Rb = 85,36; Johnson und Allen Cs = 133,036; Piccard Rb = 85,41. (Ann. Chem. **181**. 176.)

Rich. Hornberger, Einige Beobachtungen über *Zirkonerde*. Aus des Vf's. Untersuchungen folgt, dass die in vielen anorganischen Verbindungen des Zirkons ausgeprägte Analogie mit dem Silicium sich nicht auf das organische Gebiet erstreckt, denn zuvörderst ist das Zirkonoxyd nicht im Stande, sich mit Alkoholradicalen zu einer Art zusammengesetzter Aether zu verbinden, in welchen es die Rolle der Säure zu spielen hätte, wie die Kieselsäure in den Kieselsäureäthern; sodann verhält sich das Zirkon im Gegensatze zum Silicium gegen organische Atomgruppen elektropositiv und zwar wie eine Erde; nur solche Verbindungen konnten dargestellt werden, welche durch Vertretung des extraradicalen Wasserstoffes in den Säuren durch Zirkon entstehen. (Ann. Chem. **181**. 232.)

L. Meyer, *Wasserstoffentwickelung durch Zink und Kupfervitriol*. Wie schon Leykauf im J. 1840 fand, beobachtete auch Vf. durch Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Kupfervitriolkrystallen und Wasser eine stürmische Gasentwickelung. O. Schumann hat auf seine Veranlassung die Erscheinung näher untersucht. Die resultirende Lösung enthält nur

Zinkvitriol und kein basisches Salz. Der pulverförmige Niederschlag, der sich ausserdem gebildet hatte, bestand aus Kupfer und basischem Zinksulphat. Letzteres bildet sich bekanntlich auch aus Zink und Zinkvitriol ohne Gegenwart von Kupfer, das nur die Wirkung zu beschleunigen scheint und zwar ohne Zweifel durch galvanischen Contact. Der Vorgang ist ähnlich dem in den Meidinger'schen Elementen, in denen sich bekanntlich auf dem Zink unlösliches basisches Zinksulphat absetzt, weil nicht die ganze, dem abgeschiedenen Kupfer verbunden gewesene Schwefelsäuremenge zum Zink gelangt, sondern ein Theil derselben in der Kupferlösung zurückbleibt. Ebenso scheint sich in den besprochenen Beobachtungen das basische Zinksulphat gebildet zu haben, während sich am Kupfer, nachdem aller Kupfervitriol zersetzt worden, Wasserstoff statt des Kupfers abschied. (Ber. Chem. Ges. **9**. 512.)

4. Organische Chemie.

Edm. ter Meer, Ueber *Dinitroverbindungen der Fettreihe*: Dinitroäthan, Dinitropropan. (Ann. Chem. **181**. 1; C.-Bl. 1875. 483. 675.)

E. Erlenmeyer, Ueber eine *merkwürdige Umwandlungsweise von Normalbuttersäure in Isobuttersäure*. Um die verschiedenene Löslichkeit des normal- und des isobuttersauren Kalkes in heissem und kaltem Wasser zu zeigen, hat Vf. eine kalt gesättigte Lösung von normal- und eine heiss gesättigte von isobuttersaurem Kalk in Glasröhren eingeschlossen. Bei gewöhnlicher Temperatur befinden sich in der letzteren nadelförmige Krystalle und die Flüssigkeit in der anderen Röhre ist vollkommen klar. Werden nun die beiden Röhren gleichzeitig erhitzt, so lösen sich die Krystalle in der einen auf, und in der anderen bildet sich ein dicker Krystallbrei. Beim Abkühlen verschwindet dieser wieder vollständig, dagegen scheiden sich in der anderen wieder Krystalle aus. Nachdem Vf. diese Erscheinung seit dem Sommer 1866 in grösseren Zwischenräumen vielleicht 30—40 Mal gezeigt hatte, fiel ihm auf, dass die Ausscheidung beim Erhitzen der Lösung des normalbuttersauren Kalkes immer geringer wurde. Im vorigen Sommer blieb dieselbe dann vollständig aus, dagegen zeigten sich bei starker Abkühlung einige Krystallnadeln. Diese Beobachtung führte zu der Vermuthung, dass sich aus dem normalbuttersauren Kalke isobuttersaurer gebildet haben möchte. Beim Concentriren der betreffenden Lösung im Exsiccator (nachdem sie auf dem Wasserbade von der Hauptmasse des noch unveränderten normalbuttersauren Kalkes befreit war) hatten sich über Nacht Krystalle abgeschieden, welche sich schon in ihrem Aussehen als isobuttersaurer Kalk zu erkennen gaben. Nachdem dieselben durch Umkrystalliren*, Absaugen und Pressen zwischen Filtrirpapier gereinigt waren, wurden sie im Exsiccator, wo sie rasch verwitterten und schliesslich bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_{14}O_4Ca + 5H_2O$. Die Form der Krystalle, die Eigenschaft zu verwittern und der gefundene Krystallwassergehalt stellen schon ausser Zweifel, dass sie aus isobuttersaurem Kalke bestanden. Zur weiteren Bestätigung wurde das Kalksalz in Silbersalz übergeführt, auch dieses zeigte die so sehr charakteristische Form des isobuttersauren Silbers. Leider ging die ohnehin geringe Menge des Silbersalzes bei dem Versuche, dessen Löslichkeit in Wasser zu bestimmen, verloren. Die von der ersten Krystallisation abgegossene Mutterlauge lieferte bei weiterem Verdunsten hauptsächlich Krystalle von normalbuttersaurem Kalke, welchen nur wenige von isobuttersaurem beigemischt waren. Diese liessen sich leicht daran erkennen, dass sie im Exsiccator sehr bald undurchsichtig wurden, es war jedoch nicht möglich, sie vollständig rein zu gewinnen. Von der ganzen Menge des ursprünglich in der Lösung enthaltenen normalbuttersauren Kalkes war höchstens $^1/_{12}$—$^1/_{10}$ in isobuttersauren übergegangen. Eine solche Verminderung der zur Sättigung erforderlichen Quantität von normalbuttersaurem Kalke reichte aber hin, die Abscheidung von Krystallen beim Erhitzen der Lösung unmöglich zu machen (vgl. Grünzweig, 1872. 621). Durch achttägiges Kochen einer Lösung von normalbuttersaurem Kalke ist es nicht gelungen, isobuttersaures Salz zu erzeugen, es scheint hiernach die Zeit von wesentlichem Einflusse zu sein. Wenn man die mit dem Carboxyl verbundenen Alkyle der beiden Buttersäuren Normalpropyl und Pseudopropyl allein in Betracht zieht, so ist der Uebergang des ersteren in das letztere schon von Sirsch (1868. 389; 1869. 897) beobachtet worden. Auch mag noch daran erinnert werden, dass bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Bedingungen das Pseudopropyl (Gährungsbutylalkohol), unter anderen Bedingungen das Normalpropyl (Gährungsbuttersäure) gebildet wird. (Ann. Chem. **181**. 126.)

Reboul, Ueber die *normale Pyroweinsäure*. Man stellt normale Brenzweinsäure, $CO_2H.CH_2—CH_2—CH_2.CO_2H$, dar, indem man das Dicyanhydrin des normalen Propylglykols, $CN.CH_2—CH_2—CH_2.CN$, 3—4 Stunden lang mit dem $^1/_2$fachen Volum einer wässerigen conc. Lösung von Chlorwasserstoffsäure in einem geschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen gesteht das Gemenge zu einer festen Masse. Man dampft im Wasserbade ein

* Die Krystalle wurden von heissem Wasser gelöst und beim Abkühlen der Lösung wieder ausgeschieden.

und nimmt mit absolutem Alkohol auf, um das entstandene Chlorammonium zu beseitigen. Diese alkoholische Lösung hinterlässt beim Abdampfen die Säure in Form eines dicken braunen Syrups, welcher sehr langsam krystallisirt. Man übersättigt leicht mit Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure und dampft nach der Filtration im Wasserbade ein. Das neutrale pyroweinsaure Barium krystallisirt beim Abkühlen seiner conc. Lösung in Nadeln. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt und hat dann die Zusammensetzung $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$. Bei 135° verliert es 5 Mol. Wasser. Es ist in Wasser, besonders in warmem leicht löslich, unlöslich in Alkohol, welcher es aus seiner wässerigen Lösung abscheidet; das so niedergeschlagene Salz enthält auch $5H_2O$. Das gewöhnliche pyroweinsaure Barium krystallisirt bekanntlich mit $2H_2O$. Mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure behandelt, liefert die Lösung nach Abscheidung des Baryts die normale Pyroweinsäure in freiem Zustande, welche bei 96—97° schmilzt. Sie giebt mit Silbernitrat einen weissen, am Lichte schwarz werdenden käsigen Niederschlag von pyroweins. Silber, $C_5H_6O_4Ag_2$, welcher in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt dieselbe bei 97° schmelzende Säure giebt. Die beiden Isomeren dieser Säure, nämlich die gewöhnliche Säure und die Aethylmalonsäure schmelzen bei 111—112°. Die normale Pyroweinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Aether. Vf. wird die freie Säure sowie ihre Salze noch genauer untersuchen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 386; C. r. **82**. 1197.)

W. Weith, Ueber *Methenyldiphenyldiamin*, nebst Bemerkungen zu der Abhandlung von M. Nencki: Untersuchungen über die *Guanamine*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 454.)

Ph. Barbier, Ueber das *Fluoren* und die *pyrogenen Kohlenwasserstoffe*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **7**. 497; C.-Bl. 1873. 612. 1874. 514. 615. 643. 707. 1875. 34. 533.)

Ch. Gundelach, Ueber das *Isoxylol*. Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch unvollkommene Oxydation von Xylol aus Steinkohlentheer durch Chromsäuremischung dargestellt, welche bekanntlich das Paraxylol weit leichter oxydirt als das Isoxylol. Das letztere wurde dann in *Isotolylchlorid*, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases}$, umgewandelt: Farblose, bei 195° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. 1,079 bei 0° und 1,064 bei 20°. Hieraus gewann man durch Behandlung mit Bleinitrat und Wasser nach dem Verfahren von Grimaux und Lauth den *Isotolylaldehyd*, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$, in Form einer farblosen bei 197° (nicht corr.) siedenden Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht. Dieser Aldehyd verbindet sich mit Disulphiten, reducirt Silbersalze und geht durch oxydirende Einflüsse in Isotoluylsäure und zuletzt in Isophtalsäure über. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 385.)

W. Lenz, Ueber einige *Bromsulphobenzolsäuren*. (Ann. Chem. **181**. 23; C.-Bl. 1875. 676.)

A. Michaelis und **E. Benzinger,** Ueber *Amido- und Diazophenylsäure*. Wie die Vff. früher bemerkt, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrophosphenylsäure ein gelber Körper, welcher nitrophosphenylsaures Zinnoxydul ist. Nach Beendigung der Reduction wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das klare farblose Filtrat eingedampft. Hierbei färbte es sich zuerst gelb und bei weiterer Concentration dunkelroth, zuletzt hinterblieb eine rothe, zähe Masse. Diese wurde mit Alkohol übergossen, darin löste sich der grösste Theil des rothen Körpers u. die Amidosäure hinterblieb als grauweisses Pulver. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und aus diesem so lange umkrystallisirt, bis sie vollkommen farblos erhalten wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der *Amidophosphenylsäure*, $C_6H_4.NH_2PO(OH)_2$, feine, weisse, glänzende Nadeln, in Wasser löslich, in Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Erhitzen auf 280° unter Zersetzung blaugrün, zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Anilin und Phosphorsäure:

$$C_6H_4NH_2PO(OH)_2 + H_2O = C_6H_5NH_2 + PO(OH)_2.$$

Es wurden verschiedene Salze der Säure dargestellt und analysirt. — Eine heisse Lösung der Säure in Salpetersäure giebt mit salpetriger Säure behandelt die *Salpetersäureverbindung der Diazophosphenylsäure*, $PO_3H_2.C_6H_4N.NH_5$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 513.)

A. Michaelis und **E. Benzinger,** Ueber das *Verhalten der Phosphenylsäure u. Nitrophosphenylsäure beim Erhitzen mit Natronkalk*. Michaelis u. Mathias haben früher (1874. 644) gezeigt, dass die Phosphenylsäure beim raschen Erhitzen für sich in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt. Es wurde jetzt das Verhalten derselben beim Glühen mit Natronkalk versucht und dabei ergab sich, dass sich die Säure nach der Gleichung $C_6H_5PO(OH)_2 + H_2O = C_6H_6 + PO(OH)_3$ zersetzt. Schmilzt man Benzolsulphosäure mit Kalihydrat, so entsteht bekanntlich Phenol und schwefligs. Kali:

$$C_6H_5SO_2(OH) + H_2O = C_6H_5OH + HSO_2OH.$$

Es ist charakteristisch für den Phosphor, dass bei Einführung desselben in den Benzolrest die erhaltene Säure sich gerade umgekehrt verhält. Der Phosphor hat eine bedeutend grössere Affinität zum Sauerstoff als der Schwefel; deshalb geht beim Zerfallen der Phosphenylsäure die Hydroxylgruppe zum Phosphor, der Wasserstoff zum Phenyl, während

beim Zerfallen der Sulphosäure umgekehrt der Wasserstoff zum Sulphosäurerest, das Hydroxyl zum Phenyl tritt. — *Nitrophosphenylsäure* mit Natronkalk erhitzt giebt reichliche Mengen von Anilin. Zerfiele sie analog der Phosphenylsäure, so hätte sich zunächst Nitrobenzol und Phosphorsäure bilden müssen:

$$NO_2C_6H_4PO_3H_2 + H_2O = NO_2C_6H_5 + PO_4H_3.$$

Nitrobenzol aber geht, wie sich die Vff. durch einige Versuche überzeugt haben, beim Destilliren über glühendem Natronkalke zum grössten Theil in Anilin über, so dass also auch dieses bei der Nitrosäure, ein analoges Zerfallen verausgesetzt, entstehen musste. — Die Amidophosphenylsäure zerfällt (s. d. vor. Mitth.) beim Erhitzen mit Natronkalk gleichfalls direct in Anilin und Phosphorsäure. Es lässt sich also durch Erhitzen mit Alkali aus den Phosphorderivaten des Benzols bezüglich der Stellung nichts erfahren, da der Phosphorsäurerest immer durch Wasserstoff ersetzt wird. (Ber. Chem. Ges. **9**. 517.)

C. Gundelach, Untersuchung über die *Sulphosäuren und die gechlorten Sulphosäuren des Xylols*. Vf. kündigt an, dass er namentlich versuchen wird, diese Säuren durch schmelzendes Kali in die zweiatomigen Phenole des Xylols umzuwandeln, um womöglich zur Synthese des β-Orcins zu gelangen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 386.)

O. Fischer, Ueber die *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid*. Hierbei entsteht *Nitrosoacetanilid* oder nach Witt'scher Nomenclatur *Acetylphenylnitrosamin* nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!NH + HNO_2 = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!N - NO.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 463.)

E. Buri, Neue Beiträge zur Kenntniss des *Elemi*. I. Ueber das *Amyrin*. Flückiger hat (1875. 438) gezeigt, dass dem im Elemiharze nur in geringer Menge vorkommenden krystallisirbaren Stoffe, dem *Bryoidin*, die Formel $(C_{10}H_{16})_2 + 3H_2O$ zukäme, und dabei sprach er die Vermuthung aus, dass der vorwiegende Bestandtheil der Drogue, das Amyrin, nach der Formel $(C_{10}H_{16})_2 + H_2O$ zusammengesetzt sei. Vf. hat das Amyrin, welches im Elemi in Gestalt mikroskopischer Prismen enthalten ist, dargestellt, indem er das Harz mit kaltem Weingeiste von 90 Gew.-Proc. behandelte, welcher die übrigen Bestandtheile löst und das Amyrin zurücklässt. Dasselbe krystallisirt aus der Lösung in heissem Weingeiste beim Erkalten in farblosen, doppelt brechenden Nadeln, welche zu kugeligen Aggregaten von seidenartigem Glanze vereinigt sind. Es schmilzt bei 177° und bleibt weit unter dem Schmelzpunkte flüssig. Erstarrt bildet es eine durchsichtige colophoniumähnliche Masse, ist aber aus Weingeist leicht wieder krystallisirt zu erhalten. In Wasser ist es unlöslich In heissem Weingeiste von ca. 90 Gew.-Proc. löst es sich reichlich und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile heraus. Es löst sich ferner in Aether und besonders leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die weingeistige Lösung ist rechtsdrehend. Mit Wasserdämpfen von atmosphärischer Spannung ist das Amyrin nicht flüchtig. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen lässt es sich sublimiren, zersetzt sich aber leicht. Die Elementarzusammensetzung entspricht der Formel $C_{25}H_{42}O$. Diese lässt sich zunächst zerlegen in $C_{25}H_{40}.H_2O = (C_5H_8)_5.H_2O$, wonach das Amyrin als ein Terpenhydrat zu betrachten wäre. Von conc. Schwefelsäure wird es mit gelbrother Farbe gelöst; Wasser fällt aus der Lösung eine braune Masse. Von schmelzendem Kali wird es wenig angegriffen. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt es ein Substitutionsproduct: *Acetylamyrin*, $C_{25}H_{41}O.C_2H_3O$. Durch Behandlung einer kalt gesättigten weingeistigen Amyrinlösung mit Brom erhielt Vf. ein Bromderivat, dessen Formel durch die Analyse nicht genau festgestellt werden konnte ($C_{40}H_{68}Br_2O$ oder $C_{40}H_{65}Br_3O$). Durch trockne Destillation wurden mehrere Producte erhalten, deren Trennung und Reindarstellung noch nicht gelungen ist. (N. Rep. Pharm. **25**. 193.)

O. Hesse, Ueber *Verbindungen des Phenols mit den Chinaalkaloiden*. Forts. von S. 325. Phenolschwefels. Cinchonidin, $2C_{20}H_{24}N_2O,8O_2.C_6H_6O + 5H_2O$; phenolchlorwasserstoffs. Cinchonidin (richtiger wohl chlorwasserstoffs. Phenolcinchonidin ($C_{20}H_{24}N_2O,C_6H_6O,HCl + H_2O$; Verhalten der Conchinin-, Cinchonin-, Chinicin-, Cinchonicin-, Chinoidin-, Chinaminsalze gegen Phenollösung. (Ann. Chem. **181**. 53.)

O. Hesse, Ueber *Aricin* und verwandte Substanzen. Die Existenz des Aricins wurde früher (Ann. Chem. Pharm. **166**. 263) von dem Vf. in Frage gestellt, weil alle seine Versuche zur Darstellung dieses Alkaloides resultatlos blieben. Durch neuere Untersuchungen ist er nun zu dem Ergebnisse gelangt, dass das gereinigte Aricin mit dem Cinchovatin beziehungsweise mit dem Cinchonidin übereinstimmt. (Ann. Chem. **181**. 58.)

E. Schmidt, Ueber die Einwirkung von *Schwefelwasserstoff auf Alkaloide*. (Ann. Chem. **180**. 287; C.-Bl. 1875. 759)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Tisserand, Ueber die *Einwirkung von Kälte auf Milch* und die Producte aus letzterer. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 554; C.-Bl. 1876. 216.)

M. Abeles, Der *physiologische Zuckergehalt des Blutes*. Vf. fand bei Hunden im Blute aller Körperregionen Zucker in nicht unbeträchtlicher Menge, durchschnittlich 0,05 p. c. Dieser Zucker erwies sich als Traubenzucker durch die Reduction von Kupferoxyd und Wismuthoxyd, die Gährung mit Hefe, Rechtsdrehung und die Verbindung mit Kali, welche die Eigenschaften von Zuckerkali hat. Zur quantitativen Bestimmung versuchte Vf. zuerst die Gährung (mit Wägung der gebildeten CO_2), verliess diese Methode jedoch, als es sich zeigte, dass der Zucker in den aus dem Blute (im Wesentlichen nach bekanntem Vorgange) dargestellten Extract nicht vollständig vergährte, wahrscheinlich wegen Mangel an Salzen und stickstoffhaltigen Verbindungen. Vf. bestimmte dann den Zucker nach Fehling, jedoch wurde das Kupferoxydul nach Ueberführung in Oxyd direct gewogen und daraus der Zucker berechnet. In allen Fällen dienten beträchtliche Blutmengen — ungefähr 200 Grm. — zur Zuckerbestimmung, so dass die gewonnenen Resultate alles Zutrauen verdienen. Das arterielle Blut enthält durchschnittlich 0,047, das venöse 0,053 p. c. Zucker. Das Blut des rechten Herzens, der Vena cava nach Aufnahme der Lebervene und der Pfortader zeigen keinen wesentlichen Unterschied im Zuckergehalte: durchschnittlich betrug er immer 0,053—0,054 p. c. Der normale Zuckergehalt lässt sich also nicht von der Leber ableiten und es verdient in dieser Beziehung auch der grosse Gehalt des Pfortaderblutes Beachtung, der von anderen Autoren in Abrede gestellt wird (ausgenommen von Naunyn). Das Blut aus dem rechten Herzen wurde in diesen Versuchen mit dem Katheter entnommen. Einen Einfluss des Verhaltens des Thieres auf den Zuckergehalt, wie ihn Pavy angiebt, konnte Vf. nicht finden. Die Angabe von Bock und Hoffmann, dass nach Ausschaltung der Leber von der Circulation der Zucker aus dem Blute verschwinde, prüfte Vf. durch 2 Versuche an Hunden, konnte sie jedoch nicht bestätigen. Der Zuckergehalt des Herzblutes (rechts) betrug in dem einen Falle 0,04, im anderen 0,072 p. c. Auch Aderlassblut von einem gesunden Menschen erwies sich zuckerhaltig. (Med. C.-Bl. **14**. 361.)

F. Glénard, Ueber die *Rolle der Kohlensäure bei der spontanen Coagulation des Blutes*. Erwiderung auf die Note von Mathieu und Urbain S. 55. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 12.)

E. Mathieu u. V. Urbain, Erwiderung auf vorstehende Mittheilung. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 253.)

Binz, Ueber die *Zerlegbarkeit des salicylsauren Natrons*. Nach des Vf.'s Beobachtungen hat man in der Debatte über die Anwendung der Salicylsäure und des salicylsauren Natrons die naheliegende Betheiligung eines wichtigen Factors, der Kohlensäure, ganz ausser Acht gelassen. Eine 1-proc. Lösung des Salzes mit Aether geschüttelt giebt an diesen keine wägbare Substanz ab; die andere Hälfte derselben Lösung bei Zimmerwärme und gewöhnlichem Drucke mit Kohlensäure behandelt, giebt an den schwach zugesetzten Aether den siebenten bis zehnten Theil der im Salze vorhandenen Salicylsäure ab. Wiederholt man diese Procedur, so lässt sich immer weitere Säure frei machen. Das Blut enthält also trotz seiner Alkalescenz einen guten Theil seiner Kohlensäure in freiem Zustande. Dieses Gas muss die Salicylsäure aus dem Natronsalze abscheiden. Auch wenn man den Verhältnissen des Blutes entsprechend die Lösung des Salzes mit ein wenig phosphors. u. kohlens. Natron versetzt und dann erst die Kohlensäure einleitet, gelingt das Freimachen der Salicylsäure in gleich deutlicher Weise. (N. Rep. Pharm. **25**. 205.)

8. Technische Chemie.

F. Jean, Neues Verfahren zur *maassanalytischen Bestimmung der Gerbsäure*. Dasselbe gründet sich auf die Beobachtung, dass sowohl Gerbsäure als auch Gallussäure bei Vordensein von Natriumcarbonot Jod direct binden und zwar in ganz bestimmter Menge. Da sich die Flüssigkeit hierbei roth färbt, so kann man die Stärkelösung zur Bestimmung des Endpunktes der Reaction nicht direct hinzufügen. Vf. betupft deshalb ein mit Stärkekleister eingeriebenes Filtrirpapier, bis die Blaufärbung auftritt. Die Extractivstoffe der Chinarinde üben keinen schädlichen Einfluss aus. Wenn in der zu untersuchenden Probe neben Gallussäure vorhanden ist, so muss man zwei Bestimmungen ausführen, die eine der ursprünglichen Flüssigkeit und die andere nach Entfernung der Gerbsäure durch Hautpulver oder durch Gelatine und Alkohol. (C. r. **82**. 982.)

A. Rosenstiehl, Untersuchung über die *Farbstoffe des Krapps*. 2. Mitth. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 546; C.-Bl. 1876. 172.)

Ant. Guyard (Hugo Tamm), Neue *Fortschritte in der Industrie des Anilinschwarzes*. Praktische Anleitung zum Färben mit Anilinschwarz unter Anwendung von Vanadinsalzen. (Dingl. pol. J. **220**. 161.)

A. Vérigo, Ueber den *Schwefelgehalt des Leuchtgases*. Vf. hat in dem Leuchtgas von

Odessa den Schwefelgehalt bestimmt und denselben in den Monaten November und December gleich 1,8 und 2,2 Grm. in 100 Cubikfuss engl. gefunden. Mit diesem Gase hat er folgende Versuche gemacht. In einem Zimmer von 10000 Rauminhalt, dessen Luft vor dem Versuche vollständig erneuert war, hing man in verschiedenen Höhen Reagenspapier zum Nachweis der schwefligen Säure (Jodkaliumstärkepapier) auf und zündete 6 Gasflammen an. Nach 10 Minuten wiesen die am höchsten hängenden Papiere bereits das Vorhandensein von schwefliger Säure nach; dieselbe zeigte sich nach wiederum 10 Minuten auch in mittlerer Höhe und nach 30 Minuten ganz nahe am Fusboden. Auf diese Weise waren ca. 40 Papiere nach Vollendung des Versuches intensiv blau geworden, und in jedem vermochte man Schwefelsäure nachzuweisen. Ferner nahm Vf. ein Bündel von Baumwollenfäden im Gewichte von 450 Grm., wusch dieselben in destillirtem Wasser gut aus und trocknete sie unvollkommen. Dann wurden sie in dem Zimmer aufgehängt und die Gasbrenner angezündet. Nach drei Stunden beendigte man den Versuch und wusch die jetzt vollkommen trockenen Faden mit destillirtem Wasser. Das Waschwasser zeigte eine stark saure Reaction, welche nach dem Sieden fortdauerte; es enthielt nur sehr geringe Mengen von schwefliger Säure, die saure Reaction rührte vielmehr ausschliesslich von Schwefelsäure her. Bei einigen Versuchen fand man Mengen von 0,05—0,01 Grm. Dieser Versuch zeigt, dass die schweflige Säure als Verbrennungsproduct des Leuchtgases unter gewöhnlichen Umständen sich sehr leicht zu Schwefelsäure höher oxydirt, welche dann von porösen Gegenständen absorbirt werden kann. Vf. weist darauf hin, welche Nachtheile hieraus in Magazinen erwachsen können, in denen Zeugstoffe oder Metallwaaren, die durch Schwefelsäure angreifbar sind, aufbewahrt werden, und führt von vielen Fällen nur einen an, welcher die zerstörende Wirkung der so verdorbenen Luft darthut. (C. r. 82. 990.)

Ueber die Werthigkeit als Princip der Classification,

von

Edm. Bourgoin.

Die Atomisten haben sich der Typentheorie Gerhardt's bemächtigt und dieselbe einem allgemeineren Principe, dem der Werthigkeit, untergeordnet. Man hat gesagt: Es giebt einen *Wassertypus*, weil das zweiwerthige Element Sauerstoff existirt; es giebt einen *Ammoniaktypus*, weil das dreiwerthige Element Stickstoff existirt. Dieser Anschauungsweise zufolge erscheint das Wasser als zwei Mal condensirter Wasserstoff, in welchem die Hälfte durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt ist:

$$H_2H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad H_2O.$$

Das Ammoniak ist drei Mal condensirter Wasserstoff, in welchem 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff vertreten sind:

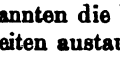
$$H_3H_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad NH_3 \text{ etc.}$$

In diesem Systeme ersetzt man den so einfachen Begriff der Verbindung durch den der Substitution.

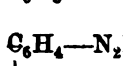
Andererseits wurden die symbolischen Radicale Gerhardt's analysirt u. förmlich zergliedert; man hat versucht, zwischen den Atomen, aus denen sie bestehen, genaue Verbindungen herzustellen, indem man annahm, dass nicht allein heterogene Atome gegenseitig ihre freien Werthigkeiten ausgleichen, sondern dass die letzteren auch durch Atome der gleichen Natur erschöpft werden können.

Diese Hypothesen, welche, wenn es sich um gesättigte Verbindungen handelt, in gewisser Weise befriedigen, werden ungenügend, wenn man sie auch auf die ungesättigten Verbindungen auszudehnen sucht. Um die hierdurch entstehenden Schwierigkeiten zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, der von Kekulé angenommenen absoluten Werthigkeit der Elemente zuerst das Princip der successiven Sättigung der Werthigkeiten eines und desselben Atomes und dann das Princip der relativen Werthigkeiten zu substituiren, wonach die Werthigkeit eines Elementes von der Natur des Körpers, mit dem es sich verbindet, abhängt. Aber diese neuen Hypothesen machen die ganze Atomtheorie illusorisch und führen in letzter Linie auf das Gesetz der multiplen Proportionen zurück.

Wie dem auch sei, so ist die Werthigkeit der Elemente unter den Händen der Atomistiker ein Fundamentalprincip der Classification geworden, nicht allein, um die einfachen Körper in natürliche Familien zu gruppiren, sondern auch, um die organischen und anorganischen Verbindungen zu unterscheiden. Das Hydrazobenzol z. B. und das Diphenylendiamin sind isomer. Man nimmt an, dass bei dem erstgenannten die beiden nicht gesättigten Stickstoffatome unter sich ihre freien Werthigkeiten austauschen.



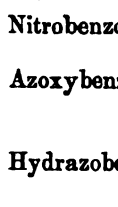
Beim Diphenylendiamin dagegen ist der Stickstoff gesättigt und die beiden Phenylengruppen tauschen unter sich ihre freien Werthigkeiten aus.



Nach des Vfs. Ansicht kann die Werthigkeit der Elemente nur dann unbedenklich angenommen werden, wenn sie eine ganz bestimmte specifische Eigenschaft ist, welche den Atomen zukommt; nun aber lässt sich leicht zeigen, dass sie dies nicht ist. Der Phosphor verbindet sich höchstens mit 3 Atomen Wasserstoff und ist deshalb hier dreiwerthig; aber er ist dem Chlor gegenüber fünfwerthig, weil ein Perchlorid von der Formel PCl_5 existirt, mit Jod giebt er ein Jodür, PJ_2, welches noch keinem bis jetzt bekannten Chlorüre entspricht etc.

Der Stickstoff ist einwerthig in dem Stickoxydul N_2O und in dem untersalpetersauren Silber von Divers $NAgO$. Er ist dreiwerthig in dem Ammoniak, fünfwerthig in dem Chlorammonium, in der Cyanursäure etc.

Das Nitrobenzol giebt durch Reduction, bevor es in Anilin übergeht, successive Azoxybenzol und Hydrazobenzol.



Man nimmt an, dass in der ersten dieser Verbindungen der Stickstoff fünfwerthig ist, während er nur dreiwerthig in den beiden anderen angenommen werden darf, aber wie subtil und willkürlich diese Unterscheidungen sind, geht daraus hervor, dass man mit allem Anscheine von Wahrscheinlichkeit den Stickstoff auch als zweiwerthig annehmen kann, nämlich in dem Azoxybenzol, wenn man dasselbe in folgender Weise schreibt:

In diesen drei Körpern, welche regelmässig von einander deriviren, würde der Stickstoff eine ganz verschiedene Rolle spielen: Er ist fünfwerthig in dem Nitrobenzol, drei- oder zweiwerthig, je nach Wahl, in dem Azoxybenzol, dreiwerthig in dem Hydrazobenzol.

Wenn man nach natürlichen Principien classificiren will, so ist es ganz unzulässig, das Chlor, Brom und Jod von einander zu trennen. Während indess nach Werthigkeitsprincipien die beiden ersten einwerthig sind, ist das Jod in der Verbindung JCl_3 unbedingt dreiwerthig und ebenso in dem von Schützenberger entdeckten Jodtriacetat, .

Dieselben Schwierigkeiten ergeben sich für die Metalle. Betrachten wir zuerst die als zweiwerthig angenommenen Metalle, z. B. das Quecksilber. Man kann fragen, 1. welches ist sein Atomgewicht und 2. welches ist seine Werthigkeit?

1. Um das Atomgewicht zu bestimmen, stützt man sich auf die Dampfdichte u. auf das Gesetz von Dulong und Petit. Der Versuch zeigt, dass die Dichte des

Quecksilberdampfes gleich 6,97 ist, woraus man für das Atomgewicht, auf Wasserstoff bezogen, die Zahl $\frac{6,97}{0,0693} = 100$ ableitet.

Wenn man andererseits die spec. Wärme zu Grunde legt, so ist das Atomgewicht des Quecksilbers gleich 200, nämlich $\frac{6,4}{0,0324} = 200$.

Man hat diese Anomalie zu erklären versucht, indem man sagt, dass das Quecksilberatom 2 Volumen einnimmt, welche Voraussetzung ganz unzulässig ist, da sie in Wahrheit eine petitio principii involvirt. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, bleibt bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nichts übrig, als anzunehmen, dass das Atomgewicht nach dem physikalischen Zustande der Körper variiren kann; für das feste und flüssige Quecksilber wäre es = 200, für das gasförmige = 100. Was wird aber dann aus der Unveränderlichkeit der Atomgewichte?

2. Das Quecksilber giebt mit dem Chlor zwei Verbindungen. Man nimmt an, dass es in dem Sublimate zweiwerthig ist:

$$HgCl_2 = Hg'' \begin{cases} Cl' \\ Cl' \end{cases}$$

Um nun dieselbe Werthigkeit in dem Calomel zu bewahren, muss man annehmen, dass letzterer die Formel Hg_2Cl_2 hat:

$$Hg_2Cl_2 = (Hg—Hg)'' \begin{cases} Cl' \\ Cl' \end{cases}$$

Deville und Troost haben gefunden, dass die Dichte des Calomels = 8,2 ist, und da hier nach Debray keine Dissociation Statt findet, so hat man für das Molecalgewicht auf 2 Volum bezogen und den Wasserstoff als Einheit genommen

$$\frac{8,2 \times 2}{0,0693} = 236.$$

Andererseits ist

$$\left.\begin{matrix} Hg = 200 \\ Cl = 35,5 \end{matrix}\right\} = 235,5.$$

Die Formel des Calomels ist daher HgCl und hiernach würde das Quecksilber einwerthig sein.

Das Quecksilber ist also dem Chlor gegenüber bald einwerthig, bald zweiwerthig, was nichts Anderes sagen will, dass es dem Gesetze der multiplen Proportionen gehorcht, indem es mehrere Verbindungen mit denselben Elementen eingeht.

Die Schwierigkeiten werden noch grösser, wenn man die polyvalenten Metalle, wie das Eisen und das Mangan, betrachtet. Das Mangan ist einwerthig in der Uebermangansäure, zweiwerthig in dem Manganoxydul, zwei- oder vierwerthig in dem Pyrolusit, vierwerthig in der Fluomangansäure, sechswerthig in dem Braunit, wahrscheinlich siebenwerthig in dem Perchlortür von Dumas etc.

Nach diesen Erwägungen scheint es zweifelhaft, dass die Werthigkeit der Elemente als ein Princip der Classification gelten könnte und zwar weder für die einfachen Körper noch für die Verbindungen. Aber das Wort Werthigkeit ist noch in einem anderen, vollkommen berechtigten Sinne in Anwendung, nach welchem es den relativen Werth der Molekule unter sich repräsentirt. So aufgefasst, wird dieser Begriff ein wichtiges Princip der Classification.

Im Jahre 1833 hat Graham gezeigt, dass in dem neutralen Kaliumphosphate 3 Atome Kalium enthalten sind und dass die sauren Phosphate nur dadurch von diesem sich unterscheiden, dass sie an Stelle von 1 oder 2 Kaliumatomen Wasserstoff enthalten. Es ist zu beachten, dass man in den neutralen Phosphaten die Zahl der

Sauerstoffatome nicht durch 3 dividiren kann, und dass in Folge dessen diese Salze in ihrem Molekül wahrscheinlich drei Mal so viel Kalium enthalten als z. B. das salpetersaure Kalium. Eine ähnliche Bemerkung gilt für die Citrate, welche dreibasisch sind; denn während die Kohlenstoffatome durch 3 dividirbar sind, ist das Gleiche für die Sauerstoff- und Wasserstoffatome nicht der Fall.

Im Jahre 1838 wies Liebig auf die Nothwendigkeit hin, die Cyanursäure, Malonsäure, Cumensäure, Citronsäure, Aconitsäure, Aconsäure, Weinsäure, Aepfelsäure und Fumarsäure als mehrbasisch zu betrachten.

Zahlreiche andere Beweise wurden später für diese Ansicht beigebracht, welche gegenwärtig von allen Chemikern angenommen ist. So enthält der Phosphorsäureäther in demselben Volum drei Mal so viel Kohlenstoff als der Salpetersäureäther; dieser Umstand ist entscheidend, denn er beweist, dass die Existenz mehrbasischer Moleküle im vollen Einklange mit den Dampfdichten der Aether steht. Man ist daher veranlasst, mit Berthelot das Molekül einer zweibasischen Säure als durch innige Verschmelzung zweier einbasischer Moleküle entstanden zu betrachten.

Diese Ansichten über die Säuren, welche sich auf dem Gebiete der Mineralchemie entwickelt haben, finden ihre Anwendung in der organischen Chemie, wonach es möglich ist, daraus wichtige Regeln für die Classification abzuleiten.

So drückte man früher die Ameisensäure und die Oxalsäure durch Formeln aus, welche die gleiche Menge Kohlenstoff enthielten; aber während die erstere mit Basen nur eine Reihe von Salzen giebt, bildet die zweite ausser den neutralen Salzen noch saure Salze und Doppelsalze, was sich auf die einfachste Weise erklärt, wenn man annimmt, dass das Oxalsäuremolekül zwei Mal so viel Kohlenstoff enthält als das Ameisensäuremolekül.

Andererseits zeigt der Versuch, dass 1 Lit. Ameisensäureäther den Kohlenstoff von 1 Lit. Alkoholdampf, 1 Lit. neutraler Oxaläther dagegen den Kohlenstoff von 2 Lit. Alkoholdampf enthält; hieraus folgt, dass in dem letzteren Falle der Kohlenstoff eine doppelt so grosse Condensation erlitten hat als die, welche er in dem Ameisenäther besitzt, und dass demnach das Oxalsäuremolekül eine doppelt so grosse Sättigungscapacität besitzen muss.

Analoge Betrachtungen knüpfen sich an die Alkohole. Denn während der gewöhnliche Alkohol mit Säuren nur eine Verbindung giebt, hat man vom Glycerin deren drei. Allgemein vermag 1 Mol. Glycerin jede Reaction, welche der Alkohol ein Mal durchmacht, drei Mal durchzumachen, sei es nach und nach, sei es gleichzeitig. Das Glycerinmolekül ist daher drei Molekülen gewöhnlichen Alkoholes äquivalent, was man einfach dadurch ausdrückt, dass das Glycerin dreiatomig ist.

Diese Betrachtungen führen naturgemäss zur Aufnahme gemischter Functionen, welche namentlich für die organischen Verbindungen eine ausgedehnte Bedeutung haben. Der Glykol z. B. ist ein zweiatomiger Alkohol und giebt durch Oxydation zwei Säuren: 1. Glykolsäure, welche zugleich ein einatomiger Alkohol und eine einbasische Säure ist, und 2. Oxalsäure, in deren Molekül die Säurefunction sich zwei Mal wiederholt.

Nach Berthelot kann die Atomigkeit der Alkohole in folgender Weise erklärt werden: Ein Alkohol ist einatomig, wenn er die Elemente eines einzigen Moleküles Wasser, ersetzbar durch eine äquivalente Menge Säure, enthält; er ist zweiatomig, wenn in ihm die Elemente zweier Wassermoleküle successive oder zugleich durch 2 Moleküle derselben oder zweier verschiedenen Säuren ersetzt werden können etc.

Dieser Begriff der Atomigkeit durch Substitution ist frei von jedem Einwurfe. Er muss sorgfältig unterschieden werden von dem der Atomigkeit oder Werthigkeit der Elemente oder der Atomigkeit durch Addition, welche bestreitbar ist.

Endlich gewinnt er eine hohe Bedeutung als Mittel der Classification, weil er gestattet, die einfachen Functionen zu unterscheiden 1. von den wiederholten Func-

tionen (fonctions répétées) und 2. von den gemischten Functionen. Der Begriff der Function aber muss bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft als die fundamentale Basis eines jeden chemischen Classificationssystems betrachtet werden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 445.)

Kleine Mittheilungen.

Die wesentlichen Bestandtheile von Gelsemium sempervirens, von Ch. A. Robbins. Vf. hat die Wurzel des Gelsemium sempervirens einer eingehenden chemischen und toxikologischen Untersuchung unterzogen und darüber in einer besonderen kleinen Broschüre berichtet. Anschliessend hieran erlaubt er sich, den Artikel „Gelseminum" aus der ersten Lieferung des zweiten Bandes der „pharmaceutischen Praxis" hier mitzutheilen.

Gelsemium sempervirens Persoon, Gelsemium nitidum Michaux, Bignonia sempervirens Linn., Jasminbignonie, gelber Jasmin, immergrüne Trompetenblume, eine in Nordamerika, besonders im Staate Virginien einheimische, der Gruppe der Gelseminеae zugehörende Apocinee (Euapocinee). Radix Gelsemii, Gelsemienwurzel, die getrocknete Wurzel. Sie ist aussen bräunlich innen gelblichgrau, beim Kauen von schwach scharfem und bitterem Geschmacke. Auf dem Querschnitt sind Holz und Markstrahlen mit blossem Auge zu erkennen. Die Wurzel kommt gewöhnlich geschnitten nach Europa.

Aufbewahrung. Die Gelsemienwurzel ist zu den narkotischen Mitteln zu zählen und in der Reihe der starkwirkenden Arzneikörper aufzubewahren.

Bestandtheile sind ein höchst giftiges Alkaloid, *Gelsemin* (circa 0,1 p. c.) und eine eigenthümliche Säure, Gelseminsäure (circa 0,04 p. c.), Harze, Stärkemehl. Die *Gelseminsäure* ist geruch- und geschmacklos, von saurer Reaction, bildet nadelförmige farblose Krystalle, ist in ungefähr 1000 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Aether u. Chloroform löslich. Ueber 100° C. erhitzt sublimirt sie. Ihre Alkalisalze sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und haben die Eigenschaft (besonders alkalische Lösungen der Säure) selbst bei sehr grosser Verdünnung (1 : 100000) zu fluoresciren. Die Lösung erscheint bei durchfallendem Lichte gelb, im auffallenden Lichte blau. Mit den Metalloxyden bildet sie in Wasser schwer oder nicht lösliche Verbindungen. Durch Bleiacetat wird sie aus ihrer Lösung gelb und amorph, durch Quecksilberchlorid weiss und krystallinisch, durch Silbernitrat gelbbraun, durch Goldchlorid dunkelgrün, durch Cuprisalze braunroth, durch Ferrisalze braun gefällt. Salpetersäure löst die Säure oder ihre Salze mit gelber oder gelbröthlicher Farbe, welche auf Zusatz von überschüssigem Ammon in ein mehrere Stunden anhaltendes Blutroth übergeht. Bei 0,00005 ist diese Reaction noch sehr deutlich, bei 0,000005 ist die Farbe blassroth. Die Säure lässt sich der mit Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entziehen. Die Alkalisalze sind farblos und schmecken adstringirend (Wormsley).

Nach Untersuchungen Ch. A. Robbins' (1876) ist Gelseminsäure Aesculin, welches in weingeisthaltigem Aether ebenfalls leicht löslich ist, mit Salpetersäure und Ammon dieselben Reactionen giebt und in seinen Lösungen fluorescirt. Die Metallniederschläge fand Robbins als Gemische der angeblichen Gelseminsäure mit Metalloxydhydraten. Sie sind also keine Gelsemiate. Robbins wies sowohl aus der glykosidischen Beschaffenheit, als auch aus der procentischen Zusammensetzung der Gelseminsäure die Uebereinstimmung derselben mit dem Aesculin nach.

Das *Gelseminin*, *Gelsemin*, ist ein sehr bitter schmeckendes, höchst giftiges Alkaloid, von dessen Hydrochlorat 0,008 genügen eine Katze zu tödten. Es lässt sich aus der alkalisch gemachten Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform absondern. Es bildet eine alkalisch reagirende amorphe, gummiartige, gelbliche, im reinen Zustande farblose Substanz, welche durch die Alkalien aus den Lösungen als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Das Gelsemin ist in Wasser schwer, leicht in Weingeist, Aether (25 Thln.) und Chloroform löslich. Von seinen Salzen sind das Acetat, Nitrat, Sulphat u. Hydrochlorat leicht in Wasser löslich, damit sehr bitter schmeckende Lösungen gebend. Concentrirte Schwefelsäure löst das trockne Alkaloid mit rothbrauner, beim gelinden Erwärmen in Purpurroth übergehender Farbe, welche durch Kalidichromat nicht modificirt wird. Salpetersäure löst das Alkaloid mit grüner, Salzsäure mit hellgelber Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt. Aus seiner Lösung fällen die Aetzalkalien das Alkaloid, auflöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels. Kalidichromat erzeugt einen gelben amorphen, Pikrinsäure ebenfalls einen gelben, Jodjodkalium einen braunen, Gold- und Platinchlorid einen gelben, Kaliumsulphocyanid einen schmutzigweissen, Kaliumferricyanid einen blaugrünen, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Das Gelsemin und die Gelseminsäure sind noch nach Monaten in den Leichen aufzufinden (Wormsley).

Robbins' Untersuchungen ergaben, dass die Gelseminsalze amorph und in Aether unlöslich sind, dass die neutrale Hydrochloratlösung sich gegen einige Reagentien, wie folgt, verhält. —

Gerbsäure giebt nur in concentrirter Lösung des Gelseminsalzes eine weisse Fällung (in verdünnter auf Zusatz von etwas Ammon). — Goldchlorid giebt eine flockig gelbe, beim Erwärmen sich nicht verändernde, — Kaliumquecksilberchlorid eine beim Erwärmen sich lösende flockige, — Phosphormolybdänsäure eine flockige gelbe, in der Wärme sich nicht verändernde, — Platinchlorid eine in Wasser nicht unlösliche, beim Erwärmen darin lösliche, in Weingeist leicht lösliche, amorphe, citronengelbe Fällung, welche letztere in zwei Versuchen 16,25 und 16,35 p. c. metallisches Platin ergab. Die Lösung des Gelsemins in concentrirter Schwefelsäure giebt bei Berührung mit Kalidichromat eine kirschrothe, ins Violette schillernde Färbung (entfernt der Strychninreaction ähnlich). Ceroxyduloxyd in eine auf Porcellan ausgebreitete Schicht der Schwefelsäure-Gelseminlösung eingetragen ergiebt an den Berührungsflächen eine lebhaft rosakirschrothe Färbung. Die von Robbins gegebene empirische Formel ist $C_{11}H_{12}NO_2$.

Anwendung der Gelsemienwurzel. Sie wird meist nur zur Darstellung eines Fluid-Extractes und einer Tinctur verwendet und gilt als Antirheumaticum, Antipyreticum, Antineuralgicum. Man hat die Präparate angewendet bei gelbem Fieber, Menstrualkolik, bei Migräne (neben Kaliumbromid), gegen Herzklopfen, Zahnschmerzen, Reizungen der Harnblase. Von der gepulverten Wurzel giebt man 0,05—0,1—0,2 drei bis vier Mal täglich. Stärkste Einzelngabe 0,3, stärkste Gesammtgabe auf den Tag 1,0. (Ueber die wesentl. Bestandth. von Gelsemium sempervirens von Ch. A. Robbins. Berlin 1876; Pharm. C.-H. 17. 154.)

Ueber einen Dynamit aus Nitroglycerin und Methylnitrat; von Ch. Girard. Wenn Nitroglycerin längere Zeit auf — 10° abgekühlt wird, so erstarrt es und besitzt nachher für sich oder mit absorbirenden Körpern gemischt eine bedeutend verminderte Explosivkraft. Man kann ein solches Product nur dadurch zur Explosion bringen, dass man es in einer sehr festen Umhüllung durch einen Zünder, welcher wenigstens 1 Grm. Knallquecksilber enthält, entzündet, oder indem man es mit einer gewissen Menge Nitroglycerin oder Dynamit mischt, welche bei einer Temperatur von 20—30° aufbewahrt waren; doch gelingt in letzterem Falle die Explosion nicht immer. Endlich sollen derartige Patronen aus gefrorenem Dynamit wieder ihre frühere Explosivkraft annehmen, wenn man sie eine Zeit lang auf 30—40° erwärmt. Allein diese Operation ist sehr gefährlich, da die Zeit der Erwärmung ziemlich lang sein muss. Um diese Uebelstände, welche die Anwendung des Dynamits während des Winters erschweren, zu umgehen, hat Vf. versucht, das Nitroglycerin mit solchen Stoffen zu mischen, welche für sich selbst explosionsfähig sind und das Gefrieren des ersteren verhindern. Als geeignet hierzu hat sich das Methylnitrat erwiesen. Man braucht das Nitroglycerin, bevor man es mit Kieselguhr vermischt, nur mit 10 p. c. Methylnitrat zu versetzen, um es dauernd flüssig zu erhalten und seine Erstarrung selbst bei — 10° zu verhindern. Allerdings ist das Methylnitrat leicht flüchtig, aber mit Nitroglycerin vermischt, verdampft es weit schwerer, und man muss die Mischung schon längere Zeit auf 80°, selbst auf 100° erwärmen, um das Nitrat vollständig zu verdampfen. Da man übrigens jetzt zur Erhaltung der Explosionskraft des Dynamits und zur Vermeidung von Explosionen Dynamitpatronen nicht mehr in Papier-, sondern in Metallhüllen herzustellen beginnt, welche sich fest verschliessen lassen, so wird auf diese Weise eine nachtheilige Veränderung eines mit Methylnitrat gemischten Dynamits nicht stattfinden können. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 106.)

Anleitung zur Prüfung weisser Weine auf ihre Güte und Verfälschung, von G. C. Wittstein. A. *Physikalisches Verhalten.* — Klarheit. Tadelloser Wein muss durchsichtig und klar erscheinen. Sieht er trübe aus und verharrt er auch bei ein- und zweitägigem ruhigen Stehen in diesem Zustande, so ist er in Zersetzung begriffen und dann als Getränk zu verwerfen.

Farbe. Diese ist die sogen. weingelbe, wovon es aber die verschiedenartigsten Nuancen giebt, die auf dem ungleichen Alter des Weines beruhen, dergestalt, dass der Wein, je jünger, um so blasser, und je älter, um so dunkler aussieht (die Ursache des Dunklerwerdens mit dem Alter rührt von den hölzernen Fässern her, worin er aufbewahrt wird). Man kann daher einen blassgelben Wein als jungen, einen dunkelgelben als alten bezeichnen.

Geruch. Derselbe soll nicht allein geistig, sondern auch frisch, angenehm, milde, gewissermaassen aromatisch und ohne jeglichen unangenehmen Nebengeruch sein.

Geschmack. Hier gilt dasselbe, wie vom Geruche; der Geschmack soll mithin nicht allein geistig, sondern auch frisch, angenehm, milde, aromatisch und ohne jeglichen Nebengeschmack, also auch nicht sauer oder herbe sein.

B. *Chemisches Verhalten.* — 1. Gehalt an freier Säure. Alle Weine ohne Ausnahme reagiren sauer, daher würde eine nicht sauer reagirende Flüssigkeit, welche man für Wein ausgeben wollte, diesen Namen gar nicht verdienen. Nur in dem Grade der sauren Reaction giebt sich unter den verschiedenen Handelssorten ein merklicher Unterschied kund, und im Allgemeinen müssen diejenigen Weine für die besseren erklärt werden, welche das blaue Lackmuspapier nicht stark roth (hellroth), sondern nur schwach oder dunkelroth (weinroth) färben. Die schwach saure Reaction rührt von der in jedem Weine ursprünglich vorhandenen Weinsteinsäure und von der bei der Gährung des Traubenmostes neben dem Alkohol stets in geringer Menge mit auftretenden Essigsäure her. Stark saure Reaction kann auf einem grösseren Gehalte von Weinsteinsäure und Essigsäure beruhen und ist nur in dem Falle nicht zu beanstanden, wenn dieser Gehalt innerhalb derjenigen

Grenzen liegt, wo er durch den Geschmack noch nicht wahrzunehmen ist. Mithin darf man von jedem guten Weine verlangen, dass er nicht sauer schmeckt.

Eine andere und zwar fremdartige Ursache von stark saurer Reaction und saurem Geschmacke eines Weines ist die Schwefelsäure, eine Folge des Schwefelns desselben, welches bekanntlich geschieht, um den Wein haltbar zu machen, das aber nicht selten über Gebühr wiederholt, ja oft selbst bei jedem Abziehen des Weines auf ein anderes Fass vorgenommen wird. Nicht geschwefelter Wein wird beim Versetzen mit einer Lösung von Chlorbarium entweder nur spurweise oder doch wenigstens nur schwach getrübt. Eine sofort eintretende starke Trübung weist entschieden auf öfteres Geschwefeltsein des Weines hin. Um in Betreff der für gute Weine zulässigen Quantität freier Säure einen sicheren Anhaltspunkt zu gewinnen, wägt man 100 Grm. Wein in einem weithalsigen Glaskolben, setzt 5 Tropfen Lackmustinctur (bereitet durch Digeriren von 1 Gewthl. gepulvertem Lackmus mit 6 Gewthln. destillirtem Wasser und Filtriren) hinzu, wärmt auf etwa 50° C., setzt von einer wässerigen Lösung des kohlensauren Natrons (bereitet durch Auflösen von genau 1 Grm. chemisch reinen, wasserfreien kohlensauren Natrons in 17 Grm. destillirten Wassers) so lange zu, bis die Farbe des Weines (welche durch den Zusatz der Lackmustinctur roth geworden war) deutlich violet ist, worauf man vorsichtig zum Kochen erhitzt und die dadurch wieder roth gewordene Flüssigkeit durch Zutröpfeln der Lösung abermals wieder violet erscheint. Zu dieser Abstumpfung der freien und halb gebundenen Säure in 100 Grm. des Weines soll man von obiger Natronlösung höchstens 10 Grm. bedürfen; ist weniger erforderlich, um so besser; wird aber mehr davon verbraucht, so wäre der Wein für sauer zu erklären.

2. Verhalten zu Schwefelwasserstoff. Dieses Reagens darf den Wein in keiner Weise verändern (nicht dunkel färben oder gar trüben). Eine schwarze Fällung würde mit grösster Wahrscheinlichkeit auf Blei deuten und diese Wahrscheinlichkeit zur Gewissheit erheben, wenn eine andere Probe desselben Weines auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich weiss trübt. Solcher Wein wäre als giftig zu verwerfen.

Verändert sich der Wein durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser nicht, und versetzt man diese Mischung mit Ammoniakliquor im Ueberschusse, so nimmt dadurch auch der beste Wein eine etwas dunklere gelbe Farbe an. Eine in Folge des Zusatzes von überschüssigem Ammoniak zu der Mischung von Wein und Schwefelwasserstoff etwa eintretende schwärzliche Trübung deutet sicher auf Eisen, welches zwar nicht als Gift angesehen werden kann, aber doch den Wein als Getränk verdirbt.

Da der zum Schwefeln des Weines verwendet werdende Schwefel möglicherweise Arsen enthalten kann, so bildet sich beim Schwefeln mit solchem Schwefel ausser der (bald in Schwefelsäure übergehenden) schwefligen Säure auch arsenige Säure, die dann natürlich ebenfalls in den Wein übergeht. Zur Prüfung auf diese giftige Säure genügt es nicht, den Wein mit Schwefelwasserstoffwasser zu schütteln, sondern man muss in wenigstens 100 Grm. des fraglichen Weines, nachdem derselbe in einem verkorkbaren Glase mit 10 Tropfen reiner Salzsäure versetzt ist, $^1/_4$ Stunde lang Schwefelwasserstoffgas durchleiten, dann das Glas fest verschliessen und 24 Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit darf in der Flüssigkeit keine andere Veränderung eingetreten sein, als höchstens eine schwache weissliche Opalisirung. Gelbe Flocken weissen auf Arsen hin und volle Gewissheit erlangt man darüber, wenn die Flocken, nachdem sie auf einem Filter gesammelt und gewaschen sind, sich in Ammoniakliquor leicht lösen und aus dieser Lösung durch Uebersättigen mit Salzsäure wieder gelb herausfallen. Dass ein sich so verhaltender Wein als giftig unbedingt verworfen werden muss, versteht sich von selbst.

3. Verhalten zu Eisenchlorid. Dieses Reagens verursacht in jedem oder doch in den meisten weissen Weinen eine grünliche Färbung. Tritt letztere aber sehr dunkel oder gar ins Schwärzliche übergehend ein, so deutet dies auf einen übermässigen Gehalt an Gerbstoff, und solcher Wein schmeckt dann auch unangenehm herbe.

4. Gehalt an Alkohol. Hoher Gehalt eines Weines an Alkohol kann zwar nicht immer als ein Merkmal edler Beschaffenheit angesehen werden, denn z. B. in den meisten geschätzten Sorten der Rheinweine findet man selten über 10 p. c. Alkohol, während die Bordeauxweine mindestens ebenso alkoholreich sind, und die südlichen Weine, wie Malaga, Xeres, Tokayer 12 bis 18 p. c. Alkohol enthalten. Wohl aber lässt sich in Bezug auf den Alkoholgehalt des Weines eine gewisse Grenze aufstellen, unter welche er nicht gehen darf, wenn er auf den Namen eines guten trinkbaren Weines Anspruch machen soll, und dürfte in dieser Beziehung die Grenzzahl von 7 p. c. festzusetzen sein. Zur Ermittelung des Alkoholgehaltes destillirt man 200 Grm. Wein in einer Retorte bei guter Abkühlung bis auf etwa die Hälfte ab, wägt das Destillat genau und setzt ihm so viel destillirtes Wasser zu, bis es 200 Grm. beträgt.

Nun sucht man sich ein Medicinglas mit möglichst engem Halse aus, welches bis zu einem gewissen Punkte des Halses genau 100 Grm. destillirtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur (+ 15° C.) fasst, bezeichnet diesen Punkt ein für alle Mal durch einen Feilstrich, füllt das leere trockne Glas bis zum Feilstriche mit obigem, auf 200 Grm. gebrachten Destillate und ermittelt auf der Wage, wie viel dieses Quantum wiegt. Es muss, da es Alkohol enthält, natürlich weniger wiegen als 100 Grm. Beträgt es z. B. 99,1 Grm., so enthält der betreffende Wein 7 p. c. Alkohol. Mehr als 99,1 Grm. des Destillates darf also das Fläschchen bis zum Feilstriche nicht fassen, wenn der W[illegible] guter bezeichnet werden soll.

Bei 6 p. c. Alkoholgehalt eines Weines würde nämlich das Fläschchen 99,2 Grm., bei 5 p. c. Alkoholgehalt 99,4 Grm., bei 4 p. c. 99,5 des Destillates fassen, während bei 8 p. c. Gehalt nur 99,0 Grm., bei 9 p. c. 98,9, bei 10 p. c. 98,8, bei 11 p. c. 98,7, bei 12 p. c. 98,6 Grm. des mit Wasser vermischten Destillates hineingehen.

Zur Vermeidung von Missverständnissen sei noch bemerkt, dass die angegebenen Alkoholprocente keine Volum-, sondern Gewichtsprocente sind.

5. Gehalt an Extract. Unter Extract ist hier der bei 100° so lange erwärmte Abdampfrückstand des Weines, bis derselbe keinen Gewichtsverlust mehr erleidet, zu verstehen. Für die Beurtheilung der Güte des Weines ist die Ermittelung des Extractgehaltes insofern nicht unwichtig, als derselbe eine gewisse Grenze nicht über- und nicht unterschreiten, nämlich nicht unter 1 p. c. herabgehen und nicht über 4 p. c. des Weines hinaufgehen darf.

6. Gehalt an Asche. 100 Grm. Wein hinterlassen beim Eintrocknen und Verbrennen des Rückstandes durchschnittlich 0,25 Grm. Asche. Eine bedeutend kleinere oder grössere Ausbeute an Asche würde gegen die Güte des betreffenden Weines Misstrauen erregen müssen. (Ztschr. des österr. Apoth.-Ver.; Pharm. Centralh. 17. 98)

Einwirkung verschiedener Lösungen auf Metalle, von A. Wagner. Vf., dessen Versuche über den Einfluss verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens vor Kurzem (1875. 728) mitgetheilt worden sind, hat neuerdings Untersuchungen angestellt über die Einwirkung verschiedener Lösungen — ein Mal bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft und dann bei Zutritt von Kohlensäure und Luft auf Kupfer, Zink, Blei, Zinn, Britanniametall, Messing und Neusilber. Von diesen Metallen und Legirungen wurden möglichst gleich dicke Bleche von gleicher Oberfläche (2 Quadratzoll bayr.) verwendet. Das Kupferblech war so gut wie chemisch rein; das Zink war gewöhnliches Zinkblech mit 0,68 p. c. Bleigehalt, das Blei war aus käuflichen Bleiplatten herausgeschnitten, das Zinn bestand aus reinem geschmolzenen Metalle. Das Britanniametall war ein Stück aus einer neuen Platte, bestimmt zur Herstellung von Gasuhrtrommeln, bestehend aus 90 p. c. Zinn und 10 p. c. Antimon, das Messing bestand aus 64½ p. c. Kupfer und 35½ p. c. Zink, das Neusilber aus 70,2 p. c. Kupfer und 29,8 p. c. Zink und Nickel. Diese Metallbleche wurden vertical stehend in mit je 100 C.-C. der betreffenden Lösungen gefüllte Glasgefässe gebracht, worin die Metalle völlig von den Flüssigkeiten bedeckt waren; sie blieben darin bei jedem Versuche eine Woche lang. Die Resultate der Versuche waren folgende.

In frisch ausgekochtem destillirten Wasser erleidet von allen angewendeten Metallen die meiste Veränderung das Zink, gar keine Zinn und Britanniametall. Bei Zutritt von Kohlensäure u. Luft ist die Einwirkung auf Blei, Kupfer, Zink, Messing und Neusilber weit energischer als bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft; in letzterem Falle gehen von den Metallen Kupfer, Zink und Blei nur Spuren in Lösung; Zinn, Britannia, Messing und Neusilber werden gar nicht angegriffen. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft werden nur Zinn und Britannia gar nicht angegriffen, von allen übrigen Metallen gehen merkliche Mengen in Lösung.

In Chlorkalium und Chlornatrium enthaltendem Wasser werden bei Zutritt von Kohlensäure u. Luft sehr stark angegriffene Kupfer, Messing, Neusilber und Zink, während dieselben bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft verhältnissmässig nur wenig Einwirkung erleiden. Bei Blei, Zinn und Britannia geht es umgekehrt, indem dieselben bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft energischer angegriffen werden als bei Zutritt von Kohlensäure und Luft, in welchem Falle Blei nur etwa halb so stark angegriffen wird wie im ersteren, Zinn gar nicht und Britannia sehr wenig. Bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft geht von allen Metallen keine Spur in Lösung; bei Zutritt von Kohlensäure und Luft werden sehr bedeutende Mengen von Kupfer, Messing, Neusilber, Zink u. Blei, nur Spuren von Britannia und nichts von Zinn in lösliche Verbindungen übergeführt.

In salmiakhaltigem Wasser wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft ungeheuer angegriffen Kupfer, ferner Messing, Neusilber und Zink; verhältnissmässig nur wenig Britannia, Zinn und Blei. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft werden merkwürdiger Weise alle Metalle (mit einziger Ausnahme des Neusilbers) weit weniger angegriffen als bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft, nämlich Kupfer nur ca. 1/6, Blei nur ca. 1/2 so stark, Zinn und Britannia gar nicht. Sowohl bei Zutritt von Luft als auch von Luft und Kohlensäure gehen bedeutende Mengen dieser Metalle in Lösung mit Ausnahme von Zinn und Britannia, von welchen in beiden Fällen keine Spur sich löst.

(Fortsetzung folgt.)

Technische Notizen.

Nachweis des Nitrobenzols; von JACQUEMIN. Eine Methode des Nachweises von Nitrobenzol in Bittermandelöl, Kirschwasser u. dergl. gründet Vf. auf die Reduction zu Anilin, welche das Nitrobenzol in Berührung mit Natriumstannit (Zinnoxydulnatron) erleidet. Wenn man eine Zinnchlorürlösung mit überschüssigem d. h. soviel Natronhydrat versetzt, bis der Anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, dann einige Tropfen der auf Nitrobenzol zu prüfenden Substanz zusetzt und kurze Zeit erwärmt, so wird hinreichend Anilin gebildet, um auf Zusatz von einem Tropfen Phenol und etwas unterchlorigsaurem Natron die bekannte blaue Farbe des erythrophenylsauren Natrons mit Entschiedenheit hervortreten zu lassen. (Journ. Pharm. Chim. [4] **21**. 455; Arch. Pharm. [3] **8**. 86.)

Ueber das Weichmachen von Wasser nach Bérenger und Stingl's Methode, von W. KALMANN. (Schluss). — Es war von Interesse, einen Vergleich anzustellen zwischen diesem Kesselsteine und dem nach der Einführung der Präparation abgesetzten Schlamme. Zu dem Behufe wurden Durchschnittsproben genommen und dieselben der Analyse unterzogen, deren Resultate folgende sind.

I. Kesselstein. II. Schlamm. — 100 Thle. der bei 110° getrockneten Substanz enthielten:

	I.	II.
Kalk	23,935 p. c.	23,05 p. c.
Magnesia	25,850	43,00
Eisenoxyd u. Thonerde	1,765	5,20
Schwefelsäure	30,327	2,95
Kohlensäure	7,327	17,50
Kieselsäure	1,101	5,09
Natron	—	1,75
Glühverlust	9,524	1,60
	99,829 p. c.	100,14 p. c.

Hieraus berechnen sich als nähere Bestandtheile:

	I.	II.
Schwefelsaurer Kalk	51,556 p. c.	1,19 p. c.
Kohlensaurer Kalk	4,882	40,06
Kohlensaure Magnesia	9,929	—
Magnesia	21,122	43,00
Eisenoxyd u. Thonerde	1,765	5,20
Kieselsäure	1,101	5,09
Schwefelsaures Natron	—	4,00
Glühverlust	9,524	1,60

Diese Analysen zeigen, dass der Absatz hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk u. Aetzmagnesia besteht, welche Bestandtheile zum Theil auch in Lösung blieben. Durch die Verwendung einer Lösung von Kalkhydrat und Aetznatron zur Weichmachung des Wassers werden nicht nur der kohlensaure und der schwefelsaure Kalk, sondern auch die Magnesia-Verbindungen zum grössten Theile gefällt, ohne den geringsten Kalküberschuss in das Wasser zu bringen, welcher nach Untersuchungen von J. STINGL und F. FISCHER (1873. 18) Veranlassung zur Bildung sehr harter Kesselsteine sein kann. Ebenso wenig gelangt in das weich gemachte Wasser eine Salzlösung, welche das Kesselblech angreifen könnte, was vortheilhaft ist, da, wie die Arbeiten von AUGUST WAGNER zeigten, verschiedene Salzlösungen und namentlich Chloride das Kesselblech angreifen.

In Vöslau wird das nach der erwähnten Methode gereinigte Wasser auch zur Speisung zweier Kessel aus Gussstahlblech verwendet, ohne dass dieselben dadurch im mindesten angegriffen würden. Dieselbe Methode ist gegenwärtig auch bei der k. k. österr. Südbahn, sowie bei der k. k. Staatsbahn und bei vielen anderen Etablissements eingeführt und bewährt sich vollkommen. Am Südbahnhofe in Wien wurde früher nur Kalkwasser angewendet (1872. 9; 1873. 18). Damit war jedoch der Uebelstand verbunden, dass der Gyps nur spurenweise u. die Magnesiumsalze erst bei bedeutendem Ueberschusse an Kalkhydrat nach längerer Zeit gefällt wurden. Durch genauere Studien des Verhaltens der im Wasser gelösten Salze kamen die Patentinhaber dazu, Kalkhydrat und Aetznatron gleichzeitig und in bestimmtem Verhältnisse anzuwenden, wodurch diese Methode eine allgemein verwendbare Form erhielt. (Pol. Journ. **219**. 343.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 29. **Chemisches** 19. Juli 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Theorie der Bildung des Anilinschwarz, von A. Rosenstiehl. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Lockyer, Ueber neue *Calciumlinien*. Wenn man Chlorcalcium in einem geringen Grade dissociirt, so erhält man eine Calciumlinie in Blau und ein fast vollkommenes Spektrum des nicht dissociirten Salzes. Treibt man die Dissociation weiter, so wird die blaue Linie, welches eine wahre Calciumlinie ist, heller und das Chlorcalciumspektrum verschwindet mehr und mehr. Diese Versuche lassen sich bei niedriger Temperatur ausführen. Wendet man aber den elektrischen Lichtbogen an, so erhält man die blaue Linie ausserordentlich entwickelt und zugleich in Violet noch zwei neue Linien, welche die Stellung der Linien *H* im Sonnenspectrum einnehmen. Das Bemerkenswerthe hierbei ist, dass, wenn man 30 Grove'sche Elemente anwendet, die blaue Linie viel breiter u. leuchtender ist als die beiden violetten, wogegen im Sonnenspectrum die blaue Linie nur sehr schwach ist und die violetten zu den meist entwickelten des Spektrums gehören. Zwischen der Temperatur des Lichtbogens u. der der Sonne muss sonach ein Unterschied bestehen, welcher für das Calciumspectrum dieselbe Bedeutung hat als die verschiedenen Temperaturen, die wir erzeugen können für das Spektrum des Chlorcalciums. Um hierüber weitere Aufschlüsse zu erhalten, hat Vf. eine Versuchsreihe mit Calcium ausgeführt, indem er zuerst eine kleine Batterie und eine kleine Spirale und dann eine grosse Batterie u. eine grosse Spirale anwandte und der Zuverlässigkeit wegen die Spectren photographirte. Er erhielt mit der kleinen Spirale eine Photographie, welche nur die blaue, dagegen keine Spur einer violetten Linie zeigte. Mit der grossen Spirale dagegen entstand eine Photographie, welche die violetten Linien deutlich, die blaue dagegen gar nicht zeigte. Diese Resultate stimmen so auffallend mit denen überein, welche man durch Dissociation eines Calciumsalzes erhält, dass Vf. sich fragte, ob man es hier nicht mit einer Dissociation des Calciums selbst zu thun habe. Natürlich lässt sich beim gegenwärtigen Zustande unseres Wissens nicht darüber entscheiden, ob es sich hier um eine untergeordnete Moleculargruppe des Calciums handelt, oder ob das Calcium selbst eine Verbindung zweier Elemente ist. Diese Frage scheint nur dadurch gelöst werden zu können, dass man die Calciumlinien H_1 und H_2 in verschiedenen Sternspectren photographirt. Wenn man findet, dass dieselben immer dieselbe Dicke und dieselben relativen Intensitäten haben, so würde das sehr für die Annahme einer Zersetzung des Calciums sprechen, oder mit anderen Worten, man würde folgern können, dass ein Linienspektrum in Folge einer verschiedenen Anordnung der molecularen Gruppirung entstünde. Wenn man dagegen die Dicke und Intensität dieser Linien wechselnd findet, so würde sich diese Erscheinung kaum anders als dadurch erklären lassen, dass man annimmt, das Calcium sei kein Element, sondern bestehe aus zwei verschiedenen Substanzen. Stokes, welcher in Uebereinstimmung mit dem Vf. diese Methode für die Bestimmung der dissociirenden Kraft der Sonne geeignet hält, erkennt trotzdem den Beweis für die Dissociation des Calciums nicht völlig an. Er hält es für möglich, dass bei Temperaturerhöhung die mehr brechbaren Linien leuchtend werden können auf Kosten der weniger brechbaren. Dagegen macht Vf. bemerklich, dass sich dies nicht in anderen Fällen bestätigt. (C. r. **82**. 660.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber die *Theorie der Spectren.* In Bezug auf die vorstehende Mittheilung bemerkt Vf. Folgendes. Für gewisse einfache Körper, z. B. den Schwefel, ist die moleculare Condensation evident. Auch die multiplen Spectren des Jods, welche Salet studirt hat, zeigen, dass die Trennung ursprünglich vereinter Moleküle eine Aenderung des Spektrums zur Folge hat. Allein diese Analogie darf nur bis zu einer gewissen Grenze ausgedehnt werden und Lockyer hat kein Argument beigebracht, welches die Anwendung derselben auf die elektrischen Spectren des Calciums gestattet. Lockyer denkt, dass, wenn die relativen Intensitäten der Calciumlinien H_1 und H_2 in Folge von Temperaturerhöhung nicht variiren, dies für eine verschiedene Moleculargruppirung des Calciums sprechen würde; er nimmt ferner an, dass, wenn H_1 und H_2 ihre relative Helligkeit änderten, das Calcium wahrscheinlich eine zusammengesetzte Substanz sei. Dieses Raisonnement erscheint dem Vf. unbegründet. Denn aus zahlreichen Versuchen, die er selbst angestellt hat, geht hervor, dass alle Spectrallinien ihre relative Intensität ändern, wenn man die Temperatur ändert. Nach Lockyer's Ansicht würde man annehmen müssen, dass jedes Element sich in so viel einfache Substanzen zersetze, als sein Spectrum Linien zeigt; wenn man aber bedenkt, dass gewisse Spectren (Fe, Ni, Mn und selbst die Alkali- und Alkalierdmetalle) eine sehr grosse Zahl von Linien zeigen, so wird man eine solche Hypothese für sehr unwahrscheinlich halten. — Vf. hat früher (1871. 708) gezeigt, dass mit der Temperaturerhöhung der Lichtquelle die relative Intensität der brechbarsten Linien zunimmt, während die absolute Helligkeit der weniger brechbaren Linien nicht selten eine Verminderung erleidet, welche bis zum Verlöschen gehen kann. Mit einem gewöhnlichen elektrischen Funken (Inductionsfunken) und einer Lösung von Zinnchlorid erhält man eine Gruppe von 3 grünen Linien 563.1, 558.9, 556.1, deren wenigst brechbare (563.1) die hellste ist, während die beiden anderen nur schwach oder gar nicht bemerklich sind; wenn man aber die Pole mit einer Leydener Flasche verbindet, so wird die Linie 563.1 bis zum Verlöschen schwach, während die anderen beiden sehr hell werden. Der condensirte Funken ist aber bekanntlich von höherer Temperatur als gewöhniche Funken von geringer Länge. Vf. will die Hypothese, dass unsere sogen. Elemente einen gemeinsamen Ursprung haben oder auf wenig einfache Substanzen zurückgeführt werden, durchaus nicht bestreiten; aber eine Bestätigung derselben darf man in Versuchen dieser Art nicht erblicken. (C. r. **82.** 1264.)

Ernecke, Apparat zur Erläuterung des Satzes vom *Parallellogramm der Kräfte.* (Pogg. Ann. **157.** 659.)

Ernecke, Modell der *schiefen Ebene.* (Pogg. Ann. **157.** 656.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *thermische Bildung des Ozons.* Vf. leitete einen Strom reinen Sauerstoffgases durch eine Ozonisationsröhre und dann in eine calorimetrische Flasche, welche 500 C.-C. einer titrirten Lösung von verdünnter arseniger Säure (2,475 Grm. im Lit. und 5 C.-C. gesättigter Chlorwasserstoffs.) enthielt. Ein Theil des Ozons bewirkte die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsens. unter Wärmeentwickelung, der andere entwich mit dem überschüssigen Sauerstoffe, da die Absorption des Ozons durch die arsenige Säure nicht momentan erfolgt. Nach 20—30 Minuten waren 6—9 Lit. Sauerstoff durch das Calorimeter gegangen und die Temperaturerhöhung betrug etwa $^1/_3$ Grad. Man unterbrach den elektrischen Strom und leitete reines Sauerstoffgas mit derselben Geschwindigkeit 20 Minuten lang hindurch. Das Gleiche hatte man bereits vor der Schliessung des elektrischen Stromes gethan. Aus der Temperaturbeobachtung vor und nach dem Versuche liess sich die Wärme berechnen, welche bei der Umwandlung des gasförmigen Ozons und der verdünnten arsenigen Säure in Arsensäure entwickelt worden war. Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes wurde durch Titriren der Lösung bestimmt. Das Gewicht des Ozons berechnete man auf Grund der Angaben von Soret und Brodie, indem man annahm, dass es gleich dem dreifachen Gewichte des von der arsenigen Säure absorbirten Sauerstoffes ist. Folgendes sind die Resultate:

Absorbirt. Sauerstoff	Ozon	Entwickelte Wärme
30,3 Mgrm.	90,9 Grm.	118,2 cal.
51,9 „	155,7 „	223,7 „

Hieraus berechnet sich für 8 Grm. (1 Aeq.) Sauerstoff, d. h. für 24 Grm. Ozon $= O_3$: 31,4 Cal. und +34,4 Cal., im Mittel +32,9 Cal. Vf. giebt der Zahl 34,4 den Vorzug, weil sie unter genauesten experimentellen Bedingungen gewonnen ist. Nun beträgt die Wärmemenge, welche bei der Oxydation der verdünnten arsenigen Säure durch freien Sauerstoff entwickelt wird:

Nach Favre	+19,55	im Mittel +19,6
Nach Thomsen	+19,59	

Zieht man diese Zahl von 34,4 ab, so bleibt +14,8 für die zur Umwandlung des Ozons in

gewöhnlichen Sauerstoff frei werdende Wärmemenge, wonach —14,8 die zur Bildung des Ozons nöthige Wärmemenge ist, d. i. für 1 Atom

$$3O = (O_3) \qquad -29{,}6.$$

Diese Zahl ist etwa $1^1/_2$ Mal so gross als die bei der Bildung des Stickoxyduls und der unterchlorigen Säure auftretende Wärmetönung: $N_2 + O_2 = N_2O_2 = -18$; und $Cl_2 + O_2 = Cl_2O_2 = -18$. Sie ist ferner gleich $^2/_3$ der Wärmetönung bei der Bildung des Stickoxydes: $N + O_2 = NO_2 = -43{,}3$. Für die durch directe Synthese unter Einwirkung der elektrischen Entladung erzeugten Gase ergiebt sich somit nach den Untersuchungen des Vf's.:

$O_4 + O_2 = (O_6)$ [4 Vol]	—29,6 (dunkle Entladung oder Funke)
$O_4 + N = NO_4$ „	—24,3 (Funke)
$C_4 + H_2 = C_4H_2$ „	—64 (elektr. Bogen),

welche Zahlen ein Bild von der Grösse der durch den elektrischen Strom geleisteten Arbeit geben. Das Ozon ist hiernach ein unter Absorption von Wärme gebildeter Körper; es entwickelt diesen Wärmeüberschuss bei den Oxydationen, die es bewirkt, woraus sich seine dem gewöhnlichen Sauerstoffe überlegene Energie ergiebt. (C. r. **82**. 1281.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, Ueber die *Absorption von freiem Stickstoffe durch organische Substanzen* bei gewöhnlicher Temperatur. Vf. hat gefunden, dass verschiedene organische Substanzen unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen bei gewöhnlicher Temperatur freien Stickstoff absorbiren. Der Versuch gelingt sehr glatt mit Benzol. 1 Grm. Benzol absorbirt in einigen Stunden 4—5 C.-C. Stickstoff. Der grössere Theil bleibt unverändert. Hierbei entsteht eine polymere condensirte Verbindung, welche sich wie ein Harz an der Oberfläche der Glasröhren, durch welche die elektrische Entladung Statt findet, absetzt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Entwickelung von Ammoniak. Aber das Ammoniak präexistirt nicht in dem Producte, bildet sich auch nicht unter dem Einflusse des elektrischen Stromes. Terpentinöl absorbirt ebenfalls Stickstoff, wenn auch langsamer, und giebt ein harziges Product, welches bei der pyrogenen Zersetzung Ammoniak liefert. Sumpfgas verhält sich ebenso; es entsteht zugleich eine geringe Menge eines sehr condensirten festen stickstoffhaltigen Productes, welches beim Erhitzen Ammoniak liefert, und freien Ammoniaks, welches mit den nicht condensirten Gasen gemischt bleibt. Mit Acetylen entsteht als Hauptproduct die von Thenard entdeckte polymere Verbindung. Der Stickstoff bildet nicht wie unter Anwendung des elektrischen Funkens Cyanwasserstoffsäure. Beim Zersetzen des Acetylenderivates durch Wärme entwickeln sich zuletzt Spuren von Ammoniak. — Diese Resultate sind nicht ohne allgemeineres Interesse. Es ist nicht zweifelhaft, dass Erscheinungen ähnlicher Art (verbunden mit einer Sauerstoffabsorption) bei den atmosphärischen Entladungen, überhaupt immer, wenn die Luft elektrisch ist, Statt haben. Unter diesen Bedingungen absorbiren die in der Luft vorhandenen organischen Verbindungen sehr wahrscheinlich zugleich Stickstoff und Sauerstoff. Vielleicht giebt auch diese Absorption von Stickstoff und Sauerstoff, verbunden mit molecularen Condensationen und anderen chemischen Veränderungen im Inneren der Gewebe zu entsprechenden physiologischen Modificationen Veranlassung, welche eine gewisse Rolle bei dem eigenthümlichen Unbehagen spielen mögen, das der menschliche Körper während eines Gewitters hat. Jedenfalls aber liegt hierin eine der Entstehungsursachen stickstoffhaltiger Condensationsproducte aus der Reihe der Huminsubstanzen, welche so verbreitet an der Erdoberfläche sind. Wie gering auch immerhin die Wirkungen in jedem Augenblicke und an einem bestimmten Orte der Erdoberfläche sein mögen, so können sie doch jedenfalls in Folge ihrer allgemeinen Verbreitung und ihrer unaufhörlichen Fortdauer sehr beträchtlich werden. (C. r. **82**. 1283.)

Lecoq de Boisbaudran, Neue Untersuchungen über das *Gallium*. Vf. hat neuerlich 10 Centigramme Gallium im reinen Zustande gewonnen. Das Metall schmilzt bei 29,5° und wird schon flüssig, wenn man es in der Hand hält; es kommt sehr leicht in den Zustand der Ueberschmelzung, und hieraus erklärt sich, dass ein Tropfen Wochen lang bei Temperaturen, die nahezu auf 0 kamen, hat flüssig bleiben können. Das aus einer ammoniakalischen Lösung elektrolysirte Gallium ist identisch mit dem, welches man aus einer kalischen Lösung erhält. Wenn das Metall erstarrt ist, so ist es hart und widerstandsfähig selbst noch wenige Grade unter seinem Schmelzpunkte; es lässt sich indess schneiden und besitzt eine gewisse Hämmerbarkeit. Das geschmolzene Gallium haftet am Glase, auf welchem es einen schönen Spiegel bildet. Zur Rothgluth bei Gegenwart von Luft erhitzt oxydirt es sich oberflächlich und verflüchtigt sich nicht. Es wird in der Kälte von Salpetersäure nicht wahrnehmbar angegriffen, beim Erwärmen aber rasch unter Entwickelung rother Dämpfe. Die Dichte des Metalles beträgt 4,7 bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°. Was die übrigen Eigenschaften des Galliums betrifft, so verweist Vf. auf ein versiegeltes Packet, welches er am 6. März d. J. der Akademie übergeben hat. Dieses Packet wird in der Sitzung des 1. Mai geöffnet und enthält noch folgende Angaben: Das Gallium setzt sich bei der Elek-

trolyse auf der negativen Platinelektrode in Form eines matten, grauweissen, aus zahlreichen kleinen Kügelchen bestehenden Ueberzuges ab. Es wird in der Kälte von verdünnter Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwickelung gelöst. Die salzsaure Lösung giebt ein schönes Galliumspektrum und ausserdem noch schwach die Linien des Zinks. Der Rückstand von der vorsichtigen Verdampfung der salzsauren Lösung des flüssigen Metalles wird weder durch Jodkalium, noch durch Ammoniak, noch durch Schwefelammonium gefärbt. Flüssiges, durch Elektrolyse auf einem Platinbleche abgesetztes Gallium wurde bis fast zur Rothgluth erhitzt; es haftete danach fest am Platin, mit dem es sich jedenfalls legirt hatte und wurde durch Salzsäure nicht, wohl aber durch schwaches Königswasser zugleich mit dem Platin angegriffen; diese Lösung gab die Galliumlinien. Von dem Platin löste sich übrigens eine dünne weisse, in Königswasser unlösliche Haut, welche möglichen Falls aus Galliumoxyd, das durch Glühen unlöslich geworden war, bestand. (C. r. 82. 1036)

Lecoq de Beisbaudran, Ueber das *Vorkommen und die Gewinnung des Galliums*. Vf. bespricht ausführlich die Methode, welche er zur Extraction und Reinigung des neuen Metalles anwendet und die im Wesentlichen darauf beruht, dass Gallium durch Zink aus neutraler Lösung als basisches Salz gefällt wird, ferner durch Schwefelwasserstoff nur aus essigsaurer Lösung fällbar ist (die Fällung ist selbst in essigsaurer Lösung nur dann vollständig, wenn eine hinreichende Menge Zink gleichzeitig vorhanden ist) und endlich aus siedender Lösung durch Natriumcarbonat vor dem Zink niedergeschlagen wird. Die verschiedenen Operationen müssen mehrmals wiederholt werden, um alle fremden Metalle zu entfernen. Vf. hat schon eine grosse Anzahl Zinkerze auf Gallium untersucht, leider jedoch noch kein sehr reiches aufgefunden; ihrem grösseren oder geringeren Gehalte nach hat er sie in verschiedene Gruppen getheilt, welche er aufzählt. (C. r. 82. 1098; Ber. Chem. Ges. 9. 726.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer und **Fr. Forster**, Untersuchungen über *Umlagerungen*. (Ber. Chem. Ges. 9. 529.)

E. Börnstein, Erfahrungen bei *Darstellung des Aethylenglykols*. (Ber. Chem. Ges. 9. 480.)

Demole macht hierzu eine berichtigende Bemerkung. (Ber. Chem. Ges. 9. 636.)

P. de Clermont, Ueber *Acetylpersulphocyansäure*. Wenn man in einem Ballon mit Rückflusskühler Persulphocyansäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so färbt sich letzteres dunkel und löst in einiger Zeit die Persulphocyansäure auf. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Krystalle ab, welche man in Form kleiner Nadeln erhält, indem man sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Diese Verbindung ist wenig löslich in Wasser, löslicher in Alkohol und Aether, reagirt schwach sauer und bildet mit Ammoniak eine Lösung, welche durch Säuren unter Regeneration des ursprünglichen Körpers gefällt wird. Die Analyse ergab die Formel $C_8H(C_2H_3O)N_2S_2$, welche die der Acetylpersulphocyansäure ist. Dieselbe ist bereits von Nencki und Lepper (1873. 579) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Rhodanammonium dargestellt worden. (C. r. 82. 1108.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber *Tetrachlorbenzol*. (Ber. Chem. Ges. 9. 579.)

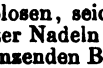
R. Bücking, Ueber *Paraoxybenzaldehyd*. Wie aus Anissäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Paraoxybenzoësäure und Jodmethyl entsteht (vergl. Saytzeff 1864. 1), so erhält man auf analoge Weise aus Anisaldehyd Paraoxybenzaldehyd. Derselbe bildet in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle (Schmelzp. 111—112°) von charakteristischem, angenehm narkotischem Geruche. (Ber. Chem. Ges. 9. 527.)

H. Limpricht, Ueber die *Tribromsulphobenzolsäure*, *Metadisulphobenzolsäure*, *Disulphanilsäure*, *Metamidodisulphobenzolsäure* und eine andere *Disulphobenzolsäure*, *Dinitrosulphobenzolsäuren*. (Ber. Chem. Ges. 9. 549.)

F. Goppelsröder, Ueber die *Elektrolyse der Derivate des Anilins, Phenols, Naphtylamins und Anthrachinons*. Ganz anders wie die Anilinsalze (S. 165) verhalten sich die Salze des krystallisirten Toluidins und des Pseudotoluidins. Die ersteren liefern am positiven Pole eine braune in Alkohol lösliche Substanz, welche Seide und Wolle gelblichbraun färbt. Das Pseudotoluidin unterscheidet sich davon ganz bestimmt, indem es bei der Elektrolyse am positiven Pole eine Reaction giebt, welche mit der des Chlorkalkes übereinstimmt. Es entsteht eine violette Färbung, welche durch verdünnte Salpetersäure oder durch eine Lösung von übermangansaurem Kalium in Roth umgewandelt wird. Die Gemenge von Anilin, Toluidin u. Pseudotoluidin verhalten sich anders als die isolirten Basen für sich. Eine wässerige Lösung, welche 1 Mol. Anilinchlorhydrat und 2 Mol. Toluidinchlorhydrat enthält, färbt sich am positiven Pole roth. Das käufliche mit Schwefelsäure unvollkommen gesättigte Anilin in wässeriger Lösung mit Ammoniak versetzt giebt an demselben Pole als Hauptproduct eine rothe u. als secundäres Product eine violette Farbe. Methylanilinsalze geben am positiven Pole Violet, doch sind auch je nach Umständen

andere Farben beobachtet worden, so namentlich eine blaue. Diphenylamin giebt, wenn eines seiner Salze elektrolysirt wird, am positiven Pole ein in Alkohol lösliches blaues Product. Gemenge von Diphenylamin und Ditoluylamin oder von Diphenylamin, Ditoluylamin und Phenyltoluylamin, welche zur Erzeugung des Diphenylaminblau benutzt werden, geben bei der Elektrolyse eben dieses schöne in Alkohol lösliche Blau. Methyldiphenylamin, welches, wie Bardy gezeigt hat, durch verschiedene Oxydationsmittel in eine blaue oder violette Farbe umgewandelt wird, erleidet die gleiche Umwandlung durch Elektrolyse. Phenol in angesäuerter wässeriger Lösung oder als Phenat giebt einen braunen Körper. Die Salze des Naphtylamins zersetzen sich durch den Strom in neutraler oder saurer Lösung zu Naphtylaminviolet. Anthrachinon, in fein vertheiltem Zustande in sehr conc. kaustisches Kali gebracht u. bis zum Schmelzpunkte des letzteren erhitzt, färbt sich durch den elektrischen Strom zuerst roth und dann violet durch Bildung von alizarins. Kalium. Letztere Färbung geht bald wieder in Roth und diese in Gelbbraun, selbst Dunkelbraun über, und darnach erhält man ein violettes Product, gemengt mit unverändertem Anthrachinon und braunen elektrolytischen Producten. Fährt man fort zu erhitzen, so wird die Masse allmälig heller und zuletzt weiss. Wenn man in dem Augenblicke, wo die zweite Rothfärbung auftritt, den Strom umkehrt, so wird die Masse violet, dann roth und gelb, jedenfalls weil sich Anthrachinon und Anthracen zurückbildet. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass, wenn man bei derartigen Zersetzungen nicht zu weit geht, durch Umkehrung des Stromes am neuen negativen Pole die ursprünglichen Körper reproducirt u. am neuen positiven Pole diejenigen Umwandlungen bewirkt werden, welche zuvor an der entgegengesetzten Elektrode eintraten. — Bei der Elektrolyse der Anilin-, Phenol- und Naphtylaminderivate spielt der positive Pol die Hauptrolle; beim Anthrachinon dagegen ist es der negative Pol, an welchem die violette Färbung auftritt.

Alle diese Umwandlungen beruhen auf der Zersetzung von Wasser oder eines Alkaliderivates durch den Strom. Der elektrolytische Sauerstoff wirkt deshydrogenisirend oder in anderen Fällen substituirt sich das Hydroxyl des Kaliums oder Natriums dem Wasserstoff des Chromogens. Bis jetzt hat Vf. seine Aufmerksamkeit besonders auf die Hauptproducte gerichtet, ohne indess die Nebenproducte ausser Acht zu lassen. Auch muss man die gasförmigen Producte in Betracht ziehen. Die Elektrolyse geschmolzener organischer Verbindungen wird jedenfalls grosse Schwierigkeiten darbieten, sowohl wegen der zersetzenden Wirkung der Wärme als auch wegen der geringen elektrischen Leitungsfähigkeit der Substanzen. Doch darf man auch diese Untersuchungen nicht vernachlässigen. Vf. wird versuchen, auch die gleichzeitige Zersetzung anderer dem Elektrolyten hinzugefügte Körper zu bewirken, um womöglich zu Substitutionsproducten des Chromogens oder seines elektrolytischen Zersetzungsproductes zu gelangen. Auf diese Weise dürfte die Substitution von Alkoholradicalen gelingen, ähnlich wie man mit Hülfe von Salpetersäure oder Nitraten am positiven Pole Nitroderivate und am negativen Pole Nitroamido-Amido- und selbst Azoderivate erhalten hat. (C. r. **82**. 1199.)

W. Städel u. L. Rügheimer, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol.* Kocht man Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak eine Stunde lang oder erhitzt man es damit in zugeschmolzenem Rohre auf ca. 140—150°, so wird es in eine tiefrothe bis rothbraune, beim Erkalten vollkommen erstarrende Flüssigkeit verwandelt, und aus dem Producte lassen sich durch Aether zwei neue Verbindungen gewinnen: Der ersteren kommt die Formel C_8H_7N zu, die letztere ist noch nicht analysirt. C_8H_7N entsteht immer nur in kleiner Menge; die Vff. erhielten aus 15 Grm. Chloracetylbenzol ca. 1,2 Grm. desselben. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, Benzol und Eisessig in der Kälte sehr schwer löslich. Aus heissem Eisessig, sowie aus kochendem Alkohol lässt es sich leicht in schönen, farblosen, seideglänzenden, gezackten Blättchen erhalten, die als Conglomerate breiter, spitzer Nadeln erscheinen. Es schmilzt bei 194—195° und sublimirt in prachtvoll perlmutterglänzenden Blättchen. In heisser concentrirter Salzsäure löst es sich auf, wird aber theilweise beim Erkalten, vollständig beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wieder krystallisirt oder krystallinisch abgeschieden. Diese dem Indol isomere und wohl den Vertreter einer neuen Classe von Stickstoffverbindungen (wenn vom Indol, als noch nicht mit voller Sicherheit untersucht, abgesehen wird) repräsentirende Verbindung betrachten die Vff. nach der Formel:  constituirt. Ihre Bildung aus Chloracetylbenzol ist leicht verständlich.

Die zweite Verbindung, allem Anscheine nach das primäre Product, $C_6H_5COCH_2NH_2$, entsteht reichlicher bei Einwirkung alkoholischen Amoniaks auf Chloracetylbenzol in der Kälte. Sie krystallisirt leicht in langen Säulen oder Nadeln löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 uud Aceton, schmilzt bei 86° und scheint mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Concentrirte Salzsäure löst sie auf, lässt sie aber beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 564.)

O. Wallach bemerkt hiersu, dass ihn in Gemeinschaft mit **Dyckerhof** ganz dieselbe Untersuchung beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 564.)

A. C. Oudemans jr., Ueber den *Milchsaft von Plumiera acutifolia und die Plumierasäure*. Dieser Milchsaft wurde zuerst im Jahre 1862 von Altheer untersucht (Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië **10**. [Neue Reihe **5**.] 183). Derselbe erhielt daraus drei neue Säuren, α-, β- und γ-Plumierasäure, über welche seitdem nichts Näheres bekannt wurde. Die *α-Plumierasäure* wurde als eine blumenkohlartige Krystallmasse erhalten aus dem schon oben erwähnten krystallinischen Calciumsalze, durch Zersetzung mittels Kaliumcarbonates, Uebersättigung der alkalischen Lösung mit Essigsäure, Fällung mit basischem Bleiacetat, Behandlung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Syrupdicke. Altheer beschreibt die Säure als eine in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform wenig lösliche Substanz, deren Calciumsalz von Wasser nur in geringem Maasse, von Alkohol fast gar nicht aufgenommen wird. — Die *β-Plumierasäure* wurde durch Schwefelwasserstoff aus einem Bleisalze abgeschieden, das sich in den Waschwassern des α-plumierasauren Bleies abgesetzt hatte. Es krystallisirte in Rhombendodecaëdern, war leicht in Wasser löslich und lieferte ein in Wasser wenig lösliches Calciumsalz. Ihre Menge war sehr gering. — Unter *γ-Plumierasäure* versteht Altheer endlich eine unkrystallisirbare Substanz, welche aus der vom abgesetzten α-plumierasauren Calcium abfiltrirten Flüssigkeit durch Fällen mit basischem Bleiacetat, Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit bei gelinder Wärme erhalten wurde. Der zurückbleibende braune Syrup schäumte bei 100° C. stark auf. Es gelang nicht, durch Umwandlung dieses sauren Syrups in eine Calciumverbindung und Zersetzung der letzten mit Schwefelsäure eine reine greifbare chemische Verbindung darzustellen.

Was nun die flüchtigen Fettsäuren anbelangt (Baldriansäure, Buttersäure und Essigsäure), welche von Altheer im Milchsafte gefunden waren, so wird von ihm selbst die Bemerkung gemacht, dass sie keinen ursprünglichen Bestandtheil des Saftes ausmachten, sondern nothwendig als Zersetzungsproducte zu betrachten sind, welche sich aus dem der Ruhe überlassenen Safte gebildet haben. Die Schwierigkeit, eine einigermaassen erhebliche Menge des Milchsaftes zu sammeln, war Ursache, dass das zur Untersuchung dienende Material bisweilen Wochen, ja Monate alt war. Bei der Destillation der frischen Zweige mit verdünnter Schwefelsäure wurde auch wirklich ein kaum bemerkbar sauer reagirendes Destillat erhalten.

Vf. erhielt durch de Vrij ungefähr 700 Grm. getrockneten Milchsaft, welcher aus harten, abgerundeten, ziemlich dunkel gefärbten Massen, die eine entfernte Aehnlichkeit mit stark getrocknetem Opium hatten, bestand. Das Rohmaterial wurde zur Entfernung der Harze zuerst mit Petroleumäther ausgezogen. Was bei dieser Extraction zurückblieb, bestand hauptsächlich aus einem dunkel gefärbten Gemische von Calciumsalzen, verschiedenartigen Pflanzentheilen und einer braunen zähen Substanz, deren Natur schwierig zu definiren ist, welche aber mehr Aehnlichkeit mit einem humösen, als mit einem kautschukartigen Körper zu besitzen schien. Diese braune Substanz liess bei der Verbrennung eine ansehnliche Menge einer kalkreichen Asche zurück. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden die Kalksalze theilweise gelöst. Die lichtgelbe Lösung lange Zeit der Ruhe überlassen setzt zuletzt kleine Kryställchen eines Salzes ab, welches sehr leicht an seiner charakteristischen Form zu erkennen ist („Dicalciumplumierat"). Da die Calciumsalze auf diese Weise nur sehr langsam in Lösung gehen, so wurde der Rückstand weiter mit verdünnter Essigsäure erwärmt, wodurch die Calciumsalze leicht aufgenommen wurden und zuletzt nichts als Pflanzenfasern und die schon genannte humusartige Substanz zurückblieben. Die erhaltenen Lösungen wurden jetzt mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet. Beim Erkalten setzten sich daraus Calciumsalze von verschiedener Form ab, welche sich jedoch bei näherer Untersuchung als derselben Säure angehörig herausstellten; denn durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, Schütteln mit Aether und Verdunstung der ätherischen Lösung wurde aus allen stets dieselbe bald zu beschreibende Plumierasäure erhalten. Die letzten Mutterlaugen waren sehr dunkel gefärbt und zeigten die von Altheer an seiner γ-Plumierasäure beobachtete Erscheinung, nämlich das Aufschäumen bei fortdauernder Erwärmung auf dem Wasserbade, in hohem Maasse. Die Menge derselben war zu gering, um deren Natur durch eine chemische Untersuchung zu ergründen. Durch Zufügung eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure u. Kaliumdichromatlösung entstand ein starkes Aufbrausen und beim Erkalten setzte sich eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz ab, welche auch bei der directen Oxydation der Plumierasäure selbst gebildet wird. Es kommt dem Vf. nicht unwahrscheinlich vor, dass die letzten Mutterlaugen ein Calciumsalz eines sauren Glykosids enthalten, welches als Muttersubstanz der plumierasauren Salze zu betrachten ist.

Die Isolirung der Säure aus den erhaltenen krystallinischen Kalksalzen, für welche Vf. den Namen Plumierasäure beibehält, geschieht am besten so, dass man die Calciumsalze

durch Kochen mit einem Ueberschusse einer Kaliumcarbonatlösung zersetzt, die Lösung des Kaliumplumierats mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt (9—12 Mal) mit dem gleichen Volum Aether schüttelt. Die ätherischen Lösungen lassen nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher bald fest wird und hauptsächlich aus Plumierasäure besteht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich die Säure dann weiter reinigen.

Die *Plumierasäure*, $C_{10}H_{10}O_5$ (*α*-Plumierasäure von Altheer), scheidet sich aus einer warmen concentrirten wässerigen Lösung in der Form äusserst kleiner, unter dem Mikroskope deutlich sichtbarer Krystallhaufen ab. Sie ist in kaltem Wasser so wenig löslich, dass eine sehr concentrirte Lösung beim Erkalten fast ganz fest zu werden scheint und das Ansehen eines mit Wasser ausgeschlemmten weissen Pulvers bekommt. Bei langsamer Krystallisation aus verdünnten Flüssigkeiten scheiden sich undeutlich krystallinische Krusten ab. In Alkohol ist sie sehr leicht, in Chloroform schwer löslich; Aether nimmt sie ziemlich leicht, aber langsam auf.

Die Säure schmilzt bei 139° C. und wird bei weiterer Erhitzung zersetzt. Dabei entwickeln sich Wasser und Essigsäure und später Dämpfe einer dicken ölartigen Flüssigkeit, welche alle physikalischen Eigenschaften des Cinnamylhydrürs besitzt. Folgende Salze wurden dargestellt: Tetrakaliumsalz, $C_{10}H_6K_4O_5 + 3H_2O$, Diammonium- u. Triammoniumsalz, Monocalciumsalz, $C_{10}H_9CaO_5 + 2H_2O$, Dicalciumsalz, $C_{10}H_8CaO_5 + 5H_2O$, Tricalciumsalz, $C_{10}H_7Ca\,caO_5 + 4H_2O$ (auch mit $5H_2O$), Disilbersalz, $C_{10}H_8Ag_2O_5 + H_2O$, Trisilbersalz, $C_{10}H_7Ag_3O_5 + 1^1/_2H_2O$. — Durch Oxydation der Plumierasäure mittels Chromsäure entsteht eine schwer lösliche Säure von der Formel, $C_9H_8O_4$, in welcher wahrscheinlich eine Carboxylgruppe und zwei direct an Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppen vorhanden sind, ein Resultat, welches zu der Vermuthung Veranlassung giebt, dass man es hier mit einer *Dioxycinnamylsäure*, einer *Oxyparacumarsäure* oder einer dergleichen Verbindung zu thun hat. — Durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser geht die Plumierasäure in *Dihydroplumierasäure*, $C_{10}H_{12}O_5$, über. Was die Constitution der Plumierasäure betrifft, so wird, wenn sie beim Erhitzen wirklich Cinnamylhydrür giebt (s. o.) die Structurformel nicht unwahrscheinlich, nach welcher sie nichts Anderes sein würde als eine *Oxymethyldioxycinnamylsäure*. Diese Formel stimmt mit dem Verhalten der Säure am besten überein, obgleich Vf. gern zugesteht, dass nach den unzulänglichen Untersuchungen diese Ansicht nur als eine Hypothese betrachtet werden darf. (Ann. Chem. **181**. 154.)

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\C_2H_3.CO_2H\\OH\\OH\end{cases}$$

R. Nietzki, Ueber ein *neues, in den Blüthen von Cichorium Intybus enthaltenes Glykosid*. (Arch. Pharm. [3] **8**. 327.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Friedel, Ueber gewisse *Veränderungen des Achates und des Feuersteines*. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 540; C.-Bl. 1876. 21.)

T. L. Phipson, Ueber die *Constitution der natürlichen Mangansuperoxyde*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 434.)

L. A. Buchner, Chemische Beobachtungen an dem *Thermal-Wasser von Pfäfers* in der Schweiz. Die genaueste Analyse dieses Wassers rührt von Ad. v. Planta Reichenau her, welche im J. 1868 in einer besonderen Schrift (Kaiser, die Therme von Ragaz Pfäfers etc.) veröffentlicht ist. Vf. giebt eine Berechnung dieser Analyse für 1000 Grm., resp. 1 Lit. Wasser:

Schwefelsaures Kali	0,00746 Grm.	Kohlensaures Eisenoxydul	0,00172 Grm.
Schwefelsaures Natron	0,03294	Phosphorsaure Thonerde	0,00091
Chlorlithium	0,00020	Kieselsäure	0,01408
Chlornatrium	0,04934	Rubidium, Cäsium, Thallium, Spuren	
Jodnatrium	0,00001	Summa d. fixen Betandthle.	0,29905 Grm.
Bromnatrium	0,00002	Direct bestimmt	0,29500
Borsaures Natron	0,00038	Gasförmige Bestandthle.:	
Kohlensaures Natron	0,00613	Halbfreie u. freie Kohlens.	0,09715
Kohlensaurer Kalk	0,13064	Spec. Gew. des Wassers 1,0003.	
Kohlensaure Magnesia	0,05306	Temper. d. Quelle 30° R. = 37,5° C.	
Kohlensaurer Strontian	0,00152		
Kohlensaurer Baryt	0,00064		

In 100 Volumthln. des beim Kochen des Wassers entweichenden Gases fand v. Planta 16,43 Kohlensäure, 24,24 Sauerstoff und 59,33 Stickstoff. — Buchner hat eine ihm übersandte, zu einer vollständigen Analyse nicht ausreichende Menge Wasser auf seine Reactionen geprüft und einige Bestandtheile darin bestimmt. Es wurden gefunden in 1000 Theilen:

Schwefelsaures Kali	0,00490 Grm.
Schwefelsaures Natron	0,03988;
Chlornatrium	0,04953
Kohlensaures Natron	0,00504
Kohlensaurer Kalk	0,08098
Kohlensaure Magnesia	0,05907
Kieselsäure	0,00675
Ausserdem kohlens. Eisen etc. in sehr geringer, nicht näher bestimmter Menge	
Summe der fixen Bestandtheile	0,24615 Grm.
Freie und halb gebundene Kohlensäure	0,11700

Obwohl bei dieser Analyse die Menge der fixen Stoffe überhaupt und diejenige des kohlensauren Kalkes insbesondere in letzter Zeit etwas vermindert erscheint, zeigte sich doch die Quantität einiger Bestandtheile, nämlich der kohlens. Magnesia, des schwefels. Natrons u. Chlornatriums um ein Weniges erhöht. Aus allen bisherigen Untersuchungen des Thermalwassers von Pfäfers ergiebt sich aber das bestimmte Resultat, dass dasselbe nicht mehr mineralische Bestandtheile aufgelöst enthält als ein gutes, dem Kalkboden entspringendes gewöhnliches Quellwasser, dass es sich mithin von einem solchen, abgesehen von der erhöhten Temperatur, in nichts unterscheidet. Die Hauptbestandtheile des Pfäferser Wassers, nämlich der kohlens. Kalk und die kohlens. Bittererde, welche auch in diesem Wasser mit Hülfe der freien Kohlensäure aufgelöst sind, beweisen, dass die Bildungsstätte desselben dolomitisches Kalkgebirge ist. Die Annahme, dass die eigentliche Ursprungsstätte dieser Thermalquelle in dem 9 Stunden südlich von Ragaz gelegenen, etwas über 2800 Mtr. hohen Calandastocke zu suchen sei, stimmt mit dem Resultate der chemischen Untersuchung vollkommen überein. (N. Rep. Pharm. **25**. 238.)

7. Analytische Chemie.

L. Liebermann, Beitrag zur Frage der *Stickstoffbestimmung in den Albuminaten*. (Ann. Chem. **181**. 103; C.-Bl. 1875. 489.)

O. Hesse, *Phenolwasser als Reagens auf Chinaalkaloide* und umgekehrt. (Ann. Chem. **181**. 57.)

H. W. Vogel, Ueber die *spectralanalytische Reaction auf Blut*. Versuche, angestellt auf Veranlassung der Mittheilungen von Reichardt (S. 57) u. Gänge (S. 249). (Ber. Chem. Ges. **9**. 587.)

E. Rennard, Ein Beitrag zur *Abscheidung der Alkaloide*. Die von Stas, Otto, Erdmann-Uslar und Dragendorff herrührenden Methoden zur Isolirung der Alkaloide sind allgemein bekannt, daher ein näheres Eingehen auf die Details derselben unnöthig. Wer sich mit gerichtlich-chemischen Untersuchungen befasst, befolgt entweder streng eine von ihnen, oder combinirt sie auch wohl und sucht ein solches Verfahren einzuschlagen, das bei möglichster Einfachheit doch sichere Resultate liefert. In Nachstehendem will Vf. einige bei der Abscheidung der Alkaloide aus Cadavertheilen, Fruchtsäften und dergl. gesammelte praktische Erfahrungen resp. eine Methode mittheilen, welche keinen Anspruch auf absolute Neuheit erhebt, deren Befolgung aber eine Abkürzung und Vereinfachung der Arbeiten ermöglicht.

Zur Extraction von Cadavertheilen bedient er sich vorzugsweise 90—94procentigen Alkohols und nur ausnahmsweise, z. B. bei sehr fettreichen Geweben, des Wassers. Dem Alkohol wird so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass nach dem Umschütteln die flüssige Masse eine deutlich saure Reaction zeigt, wozu in der Regel 5—15 Tropfen genügen. Nach hinlänglicher Digestion auf dem Wasserbade wird der Alkohol in ein Becherglas vorsichtig abgegossen, der Rückstand mit einer neuen Menge Alkohols nochmals ausgezogen und dieser Auszug mit dem ersten vereinigt. Erst nach völligem Erkalten filtrirt man die alkoholische Flüssigkeit, destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade zum grössten Theile ab, und verjagt aus dem Rückstande, nach Zusatz von etwas Wasser (wenn nöthig), den letzten Rest von Alkohol. Die wässerige Flüssigkeit lässt man gleichfalls erst vollständig erkalten, bevor sie durch ein benetztes Filter filtrirt wird. Auf dem Filter hinterbleibt ein grösstentheils aus Fett bestehender Rückstand, den man mit heissem, etwas angesäuertem Wasser ausschüttelt, letzteres vom Fette trennt, nach dem Abkühlen filtrirt und mit dem ersten wässerigen Filtrate vereinigt. Liegen zur Untersuchung schleimige oder zuckerhaltige Stoffe vor, so lässt sich Wasser zum Ausziehen gar nicht anwenden, weil schliesslich eine wässerige, syrupöse Flüssigkeit resultirt, welche beim Ausschütteln mit Aether, Benzin etc. mit diesen eine Emulsion bildet, deren Klärung nur schwierig u. unvollständig gelingt. Indessen giebt auch Alkohol bei Säften kein befriedigendes Resultat, da er eine ziemlich grosse Menge Fruchtzucker in Lösung hält; in solchem Falle leistet nun ein Zusatz von Aether ganz vorzügliche Dienste. Fügt man zum alkoholischen sauren Auszuge

ein Viertel bis ein Drittel Volumen Aether hinzu, so scheidet sich der Fruchtzucker als schmierige Masse an den Wänden und dem Boden der Kochflasche fast vollständig aus; es lässt sich die überstehende Flüssigkeit klar abgiessen und ohne Filtriren weiter, wie oben angegeben, verarbeiten. Bei der Bearbeitung von Erbrochenem, überhaupt viel Wasser enthaltenden Untersuchungsprojecten, erhält man nach dem Abdestilliren des Alkohols eine relativ grosse Menge wässeriger Flüssigkeit, die man behufs weiterer Reinigung erst auf dem Wasserbade concentriren und mit starkem Alkohol nochmals behandeln muss; auch hier ist ein Zusatz von Aether sehr zu empfehlen. Operirt man nach diesem kurz skizzirten Verfahren, so resultirt schliesslich eine verhältnissmässig kleine Menge einer dünnflüssigen, klaren, wässerigen Flüssigkeit, aus welcher sich das darin event. enthaltene Alkaloid mit Leichtigkeit und in fast reinem Zustande isoliren lässt. Hauptbedingung bleibt dabei immer, dass man den Auszügen vor dem Filtriren genügend Zeit gönnt zum Absetzen und Abkühlen; man erspart sich dadurch später viel Aerger und Zeitverlust. Das Ausschütteln der sauren, wässerigen Flüssigkeit geschieht zuerst mehrere Mal mit Petroleumäther, dann einmal mit wenig Aether. Beide werden vorläufig zur Seite gestellt, weil sie nur einige seltene Alkaloide gelöst enthalten können. Die mit Ammoniak übersättigte wässerige Flüssigkeit kann gleich bequem mit Aether oder Benzin ausgeschüttelt werden; Vf. zieht den Aether seiner grösseren Flüchtigkeit wegen vor, nur muss er rectificirt, alkoholfrei sein. Zur schliesslichen Extraction wendet er statt des Amylalkohols rectificirten Essigäther an. Die aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in Aether oder Benzin übergehenden Alkaloide hinterbleiben nach dem Verdunsten der Lösungsmittel in der Regel in so reinem Zustande, dass ohne Weiteres die chemischen oder physiologischen Reactionen angestellt werden können; dagegen nimmt Amylalkohol, in geringerem Grade Essigäther aus dem Wasser etwas gefärbte Stoffe auf, so dass eine weitere Reinigung des Alkaloides (Morphin) nothwendig wird. In Bezug auf die Untersuchung des Petroleumäthers und der zurückgebliebenen wässerigen Flüssigkeit, sowie die Identificirung der mittels Aether oder Essigäther isolirten Alkaloide verweist Vf. auf Dragendorff's bekanntes Werk. Der Zweck dieser Mittheilung ist vor Allem, eine praktische Anweisung zu geben, wie man die Auszüge auf einfache Weise und rasch reinigen kann. Das Erkaltenlassen der Flüssigkeiten ermöglicht eine schnelle Filtration; der Aetherzusatz bewirkt eine ziemlich vollständige Fällung störender Stoffe; eine Ausscheidung von Alkaloid findet hierbei nicht Statt, wie Vf. sich durch Versuche mit Chinin, Strychnin und Morphin überzeugt hat. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 15. 225.)

Ueber die Theorie der Bildung des Anilinschwarz,

von

A. Rosenstiehl.

Von den drei Substanzen, welche an der Bildung des Anilinschwarz theilnehmen, den Chloraten, den Anilinsalzen und den Metallsalzen, sind es namentlich die letzteren, über deren Bedeutung am meisten gestritten worden ist. Für die zum Drucken bestimmten Schwarze, von denen hier namentlich die Rede sein soll, wird seit der Entdeckung dieses Farbstoffes vorzugsweise das Kupfer benutzt. Die älteste Theorie, welche zur Erklärung der eigenthümlichen Einwirkung dieses Metalles aufgestellt worden ist, gründet sich auf die Eigenschaft des Kupfers zwei Reihen von Salzen, eine Oxydul- und eine Oxydreihe, zu bilden. Man nimmt an, dass bei der Berührung des Anilinsalzes das Kupferoxydsalz zu Kupferoxydulsalz reducirt wird, den Sauerstoff an das Anilin abtritt und so das Schwarz erzeugt. Das reducirte Kupfersalz verwandelt sich in Berührung mit dem Chlorate wieder in Oxydsalz und kann dann wieder von Neuem seine oxydirende Wirkung auf das Anilinsalz äussern, so lange noch von letzterem oder von Chlorat vorhanden ist. Vf. hat bereits vor 10 Jahren gezeigt, dass diese Theorie, so einleuchtend sie auch durch ihre Einfachheit erscheint, in ihren Consequenzen doch nicht stichhaltig ist. Indem er die Rolle des Kupfers eingehender studirte, hat er eine Theorie der Bildung des Anilinschwarz aufgestellt, welche bis jetzt noch keine Beachtung gefunden hat. Einige neuerlich angestellte Versuche bestätigen aber so vollkommen die aus seinen damaligen Untersuchungen

gezogenen Schlüsse, dass nach seiner Ansicht auch die letzten Zweifel dadurch gehoben sind: Sie führen zu einer ausserordentlich einfachen Theorie. Bevor er zur Beschreibung seiner Versuche übergeht, resumirt er die älteren Arbeiten, um den Stand der Frage im J. 1865 darzulegen, aus welchem jene seine damaligen Arbeiten datiren. Das von JOHN LIGHTFOOT im J. 1863 zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Geweben vorgeschriebene Gemenge enthält bekanntlich grosse Mengen eines löslichen Kupfersalzes, dessen Gegenwart bei dem Drucken mancherlei Unbequemlichkeiten bietet. Die Wichtigkeit des Gegenstandes hat seitdem mehrfache Mittel zur Abhülfe dieses Uebelstandes finden lassen. Ausser der hauptsächlichsten von LAUTH herrührenden Verbesserung, welcher das unlösliche Schwefelkupfer durch lösliche Salze desselben Metalles ersetzte, sind verschiedene Gemische vorgeschlagen worden, welche nach der Ansicht ihrer Urheber ein Schwarz ohne Mitwirkung von Kupfer geben sollen. Das erste dieser Art rührt von PARAF (1866. 44) her und besteht aus einem Anilinsalze, chlorsaurem Kalium und Kieselfluorwasserstoffsäure, welche letztere die Salzsäure abscheiden soll; nach PARAF's Ansicht ist es diese Säure, sowie das Chlor und die intermediären Sauerstoffverbindungen desselben, welche durch ihre Einwirkung auf das Anilinsalz das Schwarz erzeugen. Zur Stütze dieser Ansicht führt PARAF folgenden Versuch an: Man bereite eine Lösung von neutralem Anilinchlorate durch Wechselzersetzung von krystallisirtem kieselfluorsauren Anilin und chlorsaurem Kalium; diese Lösung kann zum Sieden erhitzt werden, ohne sich zu verändern; wenn man aber nur 1 oder 2 Tropfen Salzsäure hinzufügt, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von Schwarz. Die Idee, welche PARAF hierbei geleitet hat, ist zum Theil mindestens richtig, wie sich weiter unten zeigen wird; allein die Erscheinung verläuft nicht so, wie er annimmt, und die Chlorsäure genügt nicht, um das Anilin unter den beim Arbeiten im Grossen Statt findenden Bedingungen in Schwarz zu verwandeln. Bei der Erzeugung des Schwarzes nach dem Verfahren von PARAF wirkt immer eine Substanz mit, deren Gegenwart und Bedeutung dem Genannten entgangen sind. Vf. hat sich in demselben Irrthume befunden, als er 1 Monat nach PARAF eine Notiz über die Erzeugung von Anilinschwarz und über das chlorsaure Ammoniak als Oxydationsmittel veröffentlichte. Indem er in den Zersetzungsproducten der Chlorsäure die Ursache der Schwarzbildung suchte, wandte er Chlorate von geringerer Beständigkeit an, nämlich neutrales Anilinchlorat für sich oder mit Anilinchlorhydrat in verschiedenen Verhältnissen gemengt, besonders aber Ammoniumchlorat. Das letztere zersetzt sich in wässeriger Lösung freiwillig in Stickstoff, Sauerstoff und Chlor oder in Sauerstoffverbindungen des Chlors und erschien deshalb besonders geeignet, um die Anilinsalze ohne Mitwirkung von Kupfer in Schwarz überzuführen.

Er erhielt auf diese Weise, indem er ein Gemenge von Anilinchlorhydrat und Ammoniumchlorat aufdruckte, ein schönes Schwarz, welches das Gewebe sehr wenig angriff. Da er kein Kupfer zu seiner Mischung nöthig hatte, so hielt er dieses Metall für unentbehrlich.

Trotzdem war bei den damaligen Versuchen eine Fehlerquelle vorhanden, welche er bald entdeckte. Als nämlich die Farbenmischung vergleichsweise für den Handdruck und den Walzendruck in Anwendung gebracht wurde, fand man, dass im ersteren Falle sich das Schwarz nicht entwickelte, während im zweiten, wo eine Berührung der Farbenmischung mit dem Metalle der Walze (welche in der Regel aus Kupfer oder Bronce besteht) Statt fand, das Schwarz sehr intensiv auftrat. Dieser Versuch, welcher auch mit der Paraf'schen Mischung wiederholt u. in sehr verschiedener Weise variirt wurde, liess erkennen, dass die Gegenwart einer geringen Menge von Kupfer doch für die Erzeugung der Farbe unentbehrlich ist, mag in der Mischung freie Chlorsäure oder ein Chlorat vorhanden sein.

Durch den überraschenden Erfolg frappirt studirte Vf. nun die Rolle, welche

das Kupfer spielt, genauer und erkannte dabei, dass die zu jener Zeit angenommene Theorie mit den Thatsachen nicht im Einklange war. Diese Theorie setzt nämlich voraus, dass die Reaction mit der Reduction des Kupferoxydsalzes zu Oxydulsalz beginne. Die Gegenwart des letzteren in einem Gemenge kann leicht erkannt werden, denn die Kupferoxydulsalze besitzen die Eigenschaft, Kohlenoxyd zu absorbiren, während die Anilinsalze, wie Vf. sich überzeugt hat, diese Reaction nicht verhindern. Indem er sich dieses Gases als Reagens bediente, konnte er feststellen, dass weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei der der Farbenbäder eine Wechselwirkung zwischen dem Kupferoxydsalze und dem Anilinchlorhydrate Statt hat; erst bei Siedehitze entsteht ein schwarzer Niederschlag und Kohlenoxyd wird absorbirt. — Wenn man ferner ein Gemenge eines Kupferoxyd- und eines Anilinsalzes auf Zeug druckt, so erhält man kein Schwarz, was der Fall sein müsste, wenn die Reduction durch das Anilinsalz selbst erfolgte; denn man weiss, dass die Kupferoxydulsalze den Sauerstoff der Luft absorbiren. Der folgende Versuch zeigt, dass das Kupferoxydsalz überhaupt nicht als Vermittler zwischen dem Anilinsalze und dem oxydirenden Agens dient. Man hängt Zeugstücke mit Anilinsalz imprägnirt in Kästen, welche Luft mit etwas Ozon oder Chlor enthalten, worauf sehr rasch Schwarz entstand; stellte man vergleichsweise dieselben Versuche mit einem Gemenge von einem Anilinsalze und Kupfer an, so entwickelte sich bei beiden Parallelversuchen das Schwarz ganz in derselben Weise, gerade als wenn das Kupfer völlig ohne Einfluss wäre.

Coquillion wie Goppelsröder haben seitdem diese Beobachtung bestätigt, indem sie das Anilinschwarz einfach durch Elektrolyse erzeugten.

Durch das Vorhergehende ist erwiesen:

1. dass unter den Bedingungen, welche bei der Schwarzerzeugung im Grossen Statt haben, keine Reaction zwischen den alkalischen Chloraten oder der Chlorsäure und dem Anilinsalze erfolgt;

2. dass ebenso wenig das letztere auf das Metallsalz einwirkt.

Es bleibt daher nur noch übrig zu untersuchen, *welche Wirkung zwischen dem Metallsalze und dem Chlorate Statt findet.* Diese Untersuchung hat Vf. ausgeführt.

Um sich den im Grossen geltenden Bedingungen möglichst zu nähern, wurden die Zeugstücke mit reinem chlorsauren Ammonium oder mit demselben Salze und etwas Kupfersalz imprägnirt, dann getrocknet und darin die Quantität Chlorat, welche in einem Quadratdecimeter des Zeuges enthalten war, nach der Methode von Bunsen bestimmt (mit Jodlösung u. schwefliger Säure). Sodann hängte man die Zeugstücke in eine feuchte Atmosphäre von bekannter Temperatur und wiederholte die Bestimmungen. Hierbei ergab sich

1. dass sich sowohl das reine wie das mit Kupfer gemischte Ammoniumchlorat bei einer Temperatur von 16° nicht verändert; 2. dass beide bei 35° sich zersetzen, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, so dass nach einer Stunde das reine Chlorat um 5,5 und das kupferhaltige Chlorat um 46 p. c. abnahm.

Hieraus sieht man, dass das Ammoniumchlorat sich rascher bei Gegenwart eines Kupfersalzes zersetzt.

In Fortsetzung dieser Versuche fand Vf., dass diese Veränderung die Bildung von Kupferchlorat zur Folge hat, welches sich in Berührung mit dem Zeuge bei 35°, für sich aber erst bei einer höheren Temperatur zersetzt. In einem Ballon auf 60° erhitzt entwickelt dieses Salz schon gelb gefärbte Dämpfe (Chlor und Sauerstoffverbindungen desselben) und hinterlässt ein basisches Salz als Rückstand. Der folgende Versuch zeigt die oxydirenden Wirkungen des Salzes deutlich. Man imprägnirt ein Blatt Papier mit einer conc. Lösung von Kupferchlorat u. trocknet dasselbe in einem durch Wasserdampf geheizten Raume: das Papier entzündet sich rasch u. verbrennt, während, wenn man den Versuch mit Ammonium- oder Kaliumchlorat ausführt, das Papier unverändert bleibt.

In Berührung mit Anilinsalzen zersetzt sich das Kupferchlorat ebenfalls leichter als für sich. Wenn man gemischte Lösungen von Anilinchlorhydrat und verschiedenen Chloraten in dasselbe Dampfbad bringt und die Temperatur desselben allmälich steigert, so sieht man in dem Gefässe, welches das Kupferchlorat enthält, bei 30° einen schwarzen Niederschlag entstehen, während die übrigen Gefässe, welche andere Chlorate enthalten, bei dieser Temperatur keine Schwärzung zeigen. Alle diese Thatsachen beweisen, dass das Kupferchlorat das wenigst beständige von den Chloraten ist, über welche sich diese Untersuchung erstreckt, und dass es auf das Anilin bei einer niedrigeren Temperatur und in einer energischeren Weise wirkt als die freie Chlorsäure selbst.

Die Untersuchung des Vf.'s: über die Rolle des Kupfers bei der Bildung des Anilinschwarz (aus dem Jahre 1865) gelangt bis zu diesem Ergebnisse und schliesst mit den Worten:

1. Im Widerspruche mit der allgemeinen Annahme fungirt das Kupfer nicht als Oxydationsmittel. 2. Man kann Anilinschwarz ohne Chlorat und ohne Kupfer durch Einwirkung von Ozon, Antozon oder Chlor auf Anilinchlorhydrat erzeugen. 3. In Gegenwart eines Chlorates ist das Kupfer nöthig; es bildet sich Kupferchlorat, welches sich bei höherer Temperatur zersetzt und rascher als die übrigen Chlorate auf das Anilinchlorhydrat einwirkt.

Diesen Versuchsergebnissen nach muss es als selbstverständlich gelten, dass die Umwandlung des Anilinsalzes in Schwarz durch die Zersetzungsproducte des Kupferchlorates erfolgt; doch findet sich diese Schlussfolgerung in der soeben analysirten Arbeit weder direct ausgesprochen noch bewiesen u. dies mag wohl dazu beigetragen haben, dass die Theorie des Vf.'s keine Verbreitung gefunden hat.

Indem er den Gegenstand weiter erwogen hat, ist ihm klar geworden, dass hier noch eine Lücke auszufüllen ist, indem auf experimentellem Wege gezeigt werden muss, dass die relative Unbeständigkeit des Kupferchlorates die wahre Ursache zur Bildung des Anilinschwarz ist. Da die Zersetzungsproducte dieses Salzes gasförmig sind, so führte er den Versuch in folgender Weise aus: Es wurden 4 Ballons genommen; auf den Boden des ersten brachte man einige Gramm trocknes Ammonchlorat, das veränderlichste der alkalischen Chlorate, in den zweiten ein Gemenge desselben Salzes mit etwas schwefelsaurem Kupfer, in den dritten Kupferchlorat allein, in den vierten endlich ein Gemenge von Vanadinchlorat und -Salz.* Im Innern eines jeden Ballons wurde ein Stück Zeug mit Anilinsalz und etwas überschüssigem Alkaloid imprägnirt aufgehängt. Hiernach enthielten die drei letzten Ballons Alles, was zur Entwickelung von Anilinschwarz nöthig ist; da aber die verschiedenen Körper nicht in Berührung waren, so konnte zunächst keine Reaction Statt finden. Die 4 Ballons wurden nun in ein Wasserbad gebracht, doch so, dass nur der Theil, welcher das Chlorat enthielt, eintauchte, worauf man die Temperatur allmälig steigerte. Zuerst entstand das Salz in dem Ballon, welcher das Vanadinsalz enthielt (bei 30°), dann kamen die beiden Ballons, welche die Kupfersalze enthielten; nur der Ballon mit reinem Ammoniumchlorat blieb unverändert.

Hieraus folgt mit Bestimmtheit, dass es die gasförmigen, durch Zersetzung der Metallchlorate entstehenden Producte sind, welche das Schwarz auf der Gewebsfaser erzeugen. Zur weiteren Bestätigung dieser Versuche stellte Vf. wässerige Lösungen von Chlor, unterchloriger Säure, chloriger Säure und Ueberchlorsäure her u. brachte

---

*Das Vanadin wurde bei diesen Versuchen mit herbeigezogen, weil in letzter Zeit die Aufmerksamkeit auf dieses Metall gelenkt und in Folge dessen die eben erörterte ältere Theorie wieder neu vorgetragen worden ist. Wenn diese Theorie, wie es durch GUYARD (S. 20) geschieht, auf das Vanadin angewendet wird, so gilt sie, wie oben gezeigt ist, nicht für das Kupfer, während andererseits über die Unbeständigkeit des Kupferchlorates gesagt ist, ebenso auch für das Vanadin-

einige CC. einer jeden derselben auf den Boden eines Ballons, in dessen Innerem, wie beim ersten Versuche, Stoffe mit Anilinsalz imprägnirt aufgehängt wurden. Die Wirkung ist sehr rasch: Unter dem Einflusse der Gase, welche sich alsbald in der Atmosphäre der Ballons verbreiten, entsteht das Schwarz allmälig und lässt sich durch die verschiedenen Phasen seiner Entwickelung verfolgen. Das Zeug färbt sich zuerst grün, dann wird die Farbe dunkler und zuletzt tief schwarzblau. Sie besitzt dann das Maximum an Intensität und Dauerhaftigkeit. Kaum 8 Minuten sind hierzu nöthig. Lässt man die Gase noch länger einwirken, so verändert sich die Farbe in Violett, geht mehr und mehr in Roth über und nimmt rasch die Nuance an, welche dem Anilinschwarz eigen ist, das unter dem Einflusse eines Hypochlorites entstanden ist, eine Erscheinung, die wohl bekannt ist und von KÖCHLIN (Mon. scient. 8. 769) näher untersucht wurde.

Hiernach sind alle gasförmigen Producte, welche bei der Desoxydation der Chlorsäure entstehen, von der unterchlorigen Säure an bis zum Chlor, fähig, das Anilinsalz ohne Berührung mit einem Metalle in Schwarz zu verwandeln. Das schönste Schwarz erhält man mit chloriger und Unterchlorsäure; das Chlor und die unterchlorige Säure wirken viel zu rasch, auch ist ihre Wirkung schwer zu regeln u. das dadurch entstandene Schwarz nimmt stets einen violetten und rothen Farbenton an. Mittels dieser gasförmigen Verbindungen des Chlors kann das Schwarz mit gleicher Leichtigkeit auf Wolle und Seide wie auf Baumwolle erzeugt werden.

Die verschiedenen Phasen in der Schwarzbildung durch die gasförmigen Chlorverbindungen sind für die Praxis von Wichtigkeit. Der grüne Farbstoff, welcher zuerst entsteht, wird durch die langsame Einwirkung, unter deren Einfluss er entstanden ist, allmälig schwarz; rascher tritt diese Umwandlung ein, wenn man die Stoffe eine kurze Zeit in eine schwache wässerige Lösung derselben Gase taucht. Auch die Chromsäure und das Kaliumdichromat besitzen diese Eigenschaft. Es folgt hieraus, dass ein saures und deshydrogenirendes Mittel diese grünschwarze Substanz, als Emeraldin bezeichnet, in Blauschwarz, d. i. in eigentliches Anilinschwarz, umwandelt. Andererseits weiss man, dass dasselbe Emeraldin durch Alkalien in Blauschwarz übergeht. Besitzen diese beiden Schwarze, welche auf entgegengesetztem Wege entstehen und in ihrem Aussehen einander völlig gleichen, auch dieselben Eigenschaften? jedenfalls nicht; denn während das letztere durch den Einfluss der schwächsten Säure zerstört wird, widersteht das erstere, welches in einem sauren Mittel entstanden ist, dem Einflusse der Säuren vollkommen. Nur conc. Säuren oder starke Reductionsmittel, wie schweflige Säure, vermögen dieses Schwarz in Emeraldin zurück zu verwandeln.

Nach einer neueren Mittheilung von ZÜRCHER in der Soc. ind. von Mülhausen würde das Emeraldin eine niedrige Oxydationsstufe des eigentlichen Anilinschwarzes sein. Diese Ansicht scheint durch das Obige eine Bestätigung zu erhalten.

Endlich fügt Vf. noch Folgendes hinzu. Die Anilinschwarze, wie sie beim Färben im Grossen entstehen, besitzen eine tief grünblaue Farbe; dies ist die Farbe eines Gemenges von Emeraldin und reinem Anilinschwarz; sie werden erst durch Behandlung im alkalischen Bade rein schwarz. Die Dampfschwarze haben eine dunklere Farbe und können als weniger reich an Emeraldin betrachtet werden; bekanntlich besitzen sie weniger den Fehler des Grünwerdens als die übrigen.

Die Existenz zweier Schwarze, deren Gemenge das käufliche Anilinschwarz bildet, wurde schon 1872 durch BRANDT (Bull. Soc. ind. de Mulhouse **42**. 354; C.-Bl. 1873. 136) beobachtet. Indem Br. auf die Vortheile hinweist, welche die Anwendung des chlorsauren Anilins an Stelle des damals gebräuchlichen chlorsauren Kaliums gewährt, beschreibt er diese beiden Schwarze wie folgt: das eine ist sehr beständig und widersteht fast ganz den chemischen Agentien; es ist als durch ein Chlorderivat des Anilins entstanden zu betrachten. Das andere, welches durch Oxyda-

tion eines Anilinsalzes entsteht, ist weniger beständig als das erste, wird durch die schwächsten Säuren grün, aber widersteht wie das erste vollkommen der Einwirkung der Seife.

Brandt glaubt, dass die Mischung der beiden Schwarze nöthig ist, um eine passende Nuance zu erhalten.

Diese Beschreibung stimmt sehr gut mit den Charakteren des Emeraldins u. des eigentlichen Anilinschwarz überein. Wenn es gelingt, die Einwirkung der chlorigen und Unterchlorsäure gehörig zu regeln, so wird die Frage der raschen Erzeugung eines gegen Säuren wenig empfindlichen Schwarzes gelöst sein. Vf. beschränkt sich noch auf folgende Angaben:

1. Das Schwarz entsteht bei gewöhnlicher Temperatur immer, wenn sich das Anilinsalz in einem deshydrogenirenden Mittel, wie activer Sauerstoff, Chlor und die unterhalb der Chlorsäure stehenden Oxydationsstufen des Chlors, befindet.

2. Die zur Erzeugung des Schwarzes angewandten Gemische, welche ein Chlorat und das Salz eines activen Metalles enthalten, sind geeignet, aus sich heraus u. in langsamer Weise die genannten Chlorverbindungen zu erzeugen, eine Wirkung, welche von der leichten Veränderlichkeit der Chlorate jener Metalle herrührt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 356.)

Kleine Mittheilungen.

Einwirkung verschiedener Lösungen auf Metalle, von A. Wagner. (Schluss). Beachtenswerth ist das Verhalten von Kupfer, und in geringerem Grade von Messing u. Neusilber, zur Salmiaklösung bei Zutritt der Luft. Innerhalb einer Woche wird von Kupfer eine kolossale Menge gelöst, die Flüssigkeit wird dunkelblau und enthält merkliche Mengen von Ammoniak. Lässt man Salmiaklösung und Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur lange auf einander wirken, so erhält man eine Verbindung von Kupferchlorür-Ammoniak mit Kupferchlorid-Ammoniak. Die Einwirkung von Salmiaklösung auf Kupfer scheint jedoch wesentlich vom ungehinderten Sauerstoffzutritte der Luft abhängig zu sein. Während nämlich die Gewichtsabnahme von ein Quadratzoll Kupferblech bei den Versuchen, in welchen kohlensäurefreie Luft durch die Flüssigkeit geleitet wurde, in einer Woche bereits 0,904 Grm. betrug, nahm 1 Quadratzoll Kupferblech, vertical stehend, bei zweimonatlichem Liegen unter einer Lösung von 1 Grm. Salmiak in 100 C.-C. Wasser in einem offenen mit Papier bedeckten Glase nur um 0,240 Grm. ab. Kocht man Kupfer mit Salmiaklösung, so wird sowohl bei Luftausschluss wie bei Luftzutritt beständig, selbst stundenlang, etwas Ammoniak frei.

In chlormagnesiumhaltigem Wasser wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft am stärksten angegriffen Blei und Zink, nur sehr wenig Zinn und Britannia. Die Wirkung auf Blei und Kupfer ist ziemlich gleich mit der einer Chloralkalien-Lösung; Zink, Messing und Neusilber werden jedoch stärker angegriffen. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft ist die Einwirkung der Chlormagnesiumlösung auf Kupfer und Neusilber ziemlich gleich mit der einer Chloralkalienlösung, auf Blei, Zink und Messing bedeutend stärker. Zinn ist in diesem Falle gleichfalls vor Einwirkung völlig geschützt. Bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft gehen nur merkliche Mengen von Zink in Lösung und zwar sowohl aus Zinkblech als auch aus Messing und Neusilber. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft gehen bedeutende Metallmengen in Lösung, mit Ausnahme des Zinns, wovon gar nichts gelöst wird, und von Britannia, von welchem sich nur Spuren lösen.

In schwefels. Kali enthaltendem Wasser sind bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft vor Gewichtsabnahme völlig geschützt: Kupfer, Blei, Messing und Neusilber; die Abnahme von Zink ist beträchtlich, von Zinn und Britannia unbedeutend. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft erleiden keine Gewichtsabnahme Blei, Zinn und Britannia, eine geringe und gleiche Kupfer, Messing und Neusilber, eine sehr bedeutende Zink. In Lösung geht gar kein Metall bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft; von Blei, Zinn und Britannia wird auch bei Zutritt von Kohlensäure und Luft nichts gelöst, während von Kupfer, Zink, Messing und Neusilber merkliche Mengen in löslichen Zustand übergehen.

In salpeterhaltigem Wasser wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft am stärksten angegriffen Blei und Zink, ein wenig Zinn und Britannia, gar nicht Kupfer, Messing und Neusilber. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wird Zink und Blei am stärksten angegriffen, Kupfer, Neusilber u. Messing nicht stärker als durch destillirtes Wasser, Zinn und Britannia wird etwas angegriffen. Von

allen Metallen wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft nichts in Lösung gebracht, dagegen bei Zutritt von Kohlensäure und Luft lösen sich merkliche Metallmengen auf.

In kohlens. Natron enthaltendem Wasser erleiden bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft Blei, Kupfer, Messing und Neusilber keine Gewichtsabnahme, dagegen wird Zink, Zinn und Britannia merklich angegriffen. Von Zinn und Britannia gehen merkliche Mengen in Lösung, von den übrigen Metallen wird nichts gelöst. Ein Versuch bei Einleiten von Kohlensäure und Luft liess sich nicht ausführen, weil das kohlensaure Natron durch Kohlensäure in doppeltkohlensaures Natron verwandelt worden wäre.

In ätznatronhaltigem Wasser erleidet bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft Blei, Zinn, Britannia und Zink eine sehr bedeutende Abnahme, Messing und Neusilber eine unbedeutende, Kupfer gar keine. In Lösung gebracht wird sehr viel von Blei, Zinn, Britannia und Zink, nur wenig von Messing und Neusilber und gar nichts von Kupfer. Ein Versuch bei Einleiten von Kohlensäure u. Luft ist wegen Verwandlung des Aetznatron in kohlensaures Natron nicht ausführbar.

In Kalkwasser erleidet bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft das Blei eine sehr beträchtliche Gewichtsabnahme, Zink und Messing eine unbedeutende, Kupfer, Zinn, Britannia und Neusilber gar keine. In Lösung gehen merkliche Mengen von Blei, nur Spuren von Zink und Messing. Ein Versuch beim Einleiten von Kohlensäure und Luft ist wegen Verwandlung des Aetzkalk in kohlensauren Kalk nicht möglich.

Betrachtet man das Verhalten dieser Metalle gegen die besprochenen Lösungen, so ergiebt sich: Kupfer wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft höchst energisch angegriffen von Salmiaklösung (Gewichtsabnahme 0,904 Grm.), nur wenig von Chlormagnesium (0,005) u. Chloralkalium (0,004), äusserst wenig durch destillirtes Wasser (0,001), gar nicht durch Lösungen von schwefelsaurem Kali, Salpeter, kohlens. Natron, Aetznatron und Kalkwasser. Sehr bedeutende Kupfermengen gingen in Lösung über durch Einwirkung von Salmiak, nur Spuren durch Liegen in destillirtem Wasser; alle übrigen Lösungen konnten kein Kupfer in lösliche Verbindungen überführen. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wird Kupfer durch alle Lösungen angegriffen; gleichfalls am stärksten durch Salmiaklösung (Gewichtsabnahme 0,138 Grm.), eine Einwirkung, welche jedoch nur etwa ein Sechstel so stark ist als ohne Zutritt von Kohlensäure. Die Lösungen von Chloralkalien (0,115) und von Chlormagnesium (0,112) wirken nahezu gleich stark, sehr wenig wirken die Lösungen von schwefelsaurem Kali (0,004), Salpeter (0,003) und destillirtes Wasser (0,003). Durch alle Lösungen wurden merkliche Kupfermengen in lösliche Verbindungen übergeführt.

Zink wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft durch alle Lösungen angegriffen; am stärksten durch Aetznatron (Gewichtsabnahme 0,060 Grm.), sowie durch Salmiak (0,051), bedeutend durch schwefelsaures Kali (0,030), weniger durch Chlormagnium (0,018), destillirtes Wasser (0,014) und kohlensaures Natron (0,013), ziemlich wenig durch Salpeter (0,009) und Chloralkalien (0,007), unbedeutender durch Kalkwasser (0,003). Merkliche Mengen löslicher Zinkverbindungen entstehen durch Einwirkung von Aetznatron-, Salmiak- und Chlormagnesiumlösung, Spuren durch destillirtes Wasser und Kalkwasser. Alle übrigen Lösungen konnten kein Zink in lösliche Verbindungen überführen. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wirken alle Lösungen auf Zink ein, am stärksten Chlormagnesium (Gewichtsabnahme 0,054 Grm.) und schwefelsaures Kali (0,053), bedeutend und ziemlich gleichmässig Chloralkalien (0,038), Salpeter (0,037) und Salmiak (0,036), weniger destillirtes Wasser (0,019). Bei Einwirkung aller Lösungen gingen merkliche Zinkmengen in löslichen Zustand über.

Blei wird bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft sehr stark angegriffen von Aetznatron (Gewichtsabnahme 0,430 Grm.), bedeutend durch Kalkwasser (0,137), weniger durch Chloralkalien (0,021), Chlormagnesium (0,020), Salpeter (0,014) und Salmiak (0,012), noch weniger durch destillirtes Wasser (0,003), gar nicht durch schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron. Aetznatron, Kalkwasser und Salmiak waren im Stande, merkliche Mengen Blei in löslichen Zustand überzuführen, Chlormagnesium und destillirtes Wasser nur Spuren, schwefelsaures Kali, kohlensaures Natron, Salpeter und Chloralkalien konnten gar kein Blei auflösen. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wirkt am stärksten Chlormagnesium (Gewichtsabnahme 0,035 Grm.), dann Salpeter (0,020) u. Chloralkalien (0,012), weniger destillirtes Wasser (0,008) und Salmiak (0,005), schwefelsaures Kali blieb gleichfalls ohne Wirkung auf Blei, wobei auch keine Spur von Blei in löslichen Zustand übergeführt wurde, während durch alle anderen Lösungen merkliche Mengen Blei gelöst wurden.

Auf Zinn wirkt bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft nur Aetznatron (Gewichtsabnahme 0,220 Grm.) energisch ein, von den übrigen Lösungen nur wenig kohlensaures Natron (0,007), Chloralkalien (0,006), Salmiak (0,005), Salpeter (0,003), schwefelsaures Kali (0,002) und Chlormagnesium (0,001), gar nicht wirkt destillirtes Wasser und Kalkwasser ein. Nur Aetznatron und kohlensaures Natron waren im Stande, merkliche Zinnmengen in löslichen Zustand überzuführen. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft ist merkwürdiger Weise die Einwirkung dieser Lösungen auf Zinn total gehindert, mit alleiniger Ausnahme der Salpeterlösung, welche aber auch nur sehr wenig zu wirken vermag (Gewichtsabnahme 0,001 Grm.)

Britanniametall verhält sich ziemlich analog dem Zinn. Bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft wirkt am stärksten ein Aetznatron (Gewichtsabnahme 0,094 Grm.), von den übrigen Lösungen nur unbedeutend Chloralkalien (0,009), kohlensaures Natron (0,006), Salmiak (0,003), schwefelsaures Kali, Chlormagnesium und Salpeter (mit je 0,001), gar nicht destillirtes Wasser und Kalkwasser.

Nur Aetznatron und kohlensaures Natron können merkliche Metallmengen in Lösung führen. Bei Zutritt von Kohlensäure u. Luft ist gleichfalls wie bei Zinn die Einwirkung von destillirtem Wasser, Salmiak und schwefelsaurem Kali auf Metall völlig verhindert, Chloralkalien, Chlormagnesium u. Salpeter wirken sehr wenig ein (mit je 0,001 Grm. Gewichtsabnahme), wobei nur durch Salpeterlösung nachweisliche Metallmengen in Lösung gehen.

Messing verhält sich der Hauptsache nach ziemlich analog wie Kupfer. Bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft wird es stark angegriffen durch Salmiaklösung (Gewichtsabnahme 0,269 Grm.), nur wenig durch Chlormagnesium (0,004), Chloralkalien, Aetznatron und Kalkwasser (mit je 0,002), gar nicht durch destillirtes Wasser, schwefelsaures Kali, Salpeter und kohlensaures Natron. In Lösung gehen merkliche Metallmengen durch Salmiak und Chlormagnesium, Spuren durch Aetznatron und Kalkwasser. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wirkt am stärksten Salmiaklösung (Gewichtsabnahme 0,167 Grm.), sehr stark Chlormagnesium (0,092) und Chloralkalien (0,080), wenig destillirtes Wasser, kohlensaures Kali (mit je 0,004) und Salpeter (0,003). Durch alle Lösungen wurden merkliche Metallmengen in löslichen Zustand übergeführt.

Neusilber verhält sich zwar ähnlich wie Messing, wird aber durchgehends weniger energisch angegriffen. Bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft wird es stark, jedoch viel weniger als Messing angegriffen durch Salmiak (Gewichtsabnahme 0,086 Grm.), wenig durch Chlormagnesium (0,003), Chloralkalien (0,001) und Aetznatron (0,01), gar nicht durch destillirtes Wasser, schwefelsaures Kali, Salpeter, kohlensaures Natron und Kalkwasser.

Merkliche Metallmengen werden in Lösung geführt durch Salmiak u. Chlormagnesium, Spuren durch Aetznatron. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft wirkt am stärksten Salmiak (Gewichtsabnahme 0,116 Grm.), sehr stark Chlormagnesium (0,067) und Chloralkalien (0,061), wenig destillirtes Wasser, schwefelsaures Kali und Salpeter (mit je 0,004). Merkliche Metallmengen werden durch alle diese Lösungen in löslichen Zustand übergeführt. (Bayr. Ind.- u. Gewerbebl.; D. Ind.-Ztg. 1876. 75.)

Technische Notizen.

Vollendverfahren für Bronce- und Messingswaaren, von Friedr. Dietlen. Bei Herstellung von Bronce- und Messingbestandtheilen, wie sie bei Gaseinrichtungen etc. vorkommen, empfiehlt Vf. nachstehendes Vollend-(Finir-)Verfahren. Wenn die Gegenstände fertig montirt sind, werden kleinere Artikel, welche nicht mit Weichloth gelöthet sind, und die sonst keinen Schaden hierbei erleiden, am besten leicht ausgeglüht, um alles Fett zu entfernen. Ist das Ausglühen nicht thunlich, so werden die Gegenstände in Soda- oder Potaschenlauge mittels Bürsten gut gereinigt und in trockenen Sägespänen abgetrocknet, hierauf matt geätzt und die erhabenen Stellen wieder mit dem Polirstahl geglänzt; zum Poliren darf aber nicht wie gewöhnlich Fett, sondern blos reines Wasser genommen werden. Hierauf werden die Stücke mit Kreide gut abgebürstet und über Kohlen- oder Spiritusflamme erwärmt und mit Firniss mittels Dachshaarpinsel, oder stark vertiefte Gegenstände mittels Eintauchen überzogen. Zum Mattätzen nimmt man gleiche Theile Schwefelsäure und Salpetersäure und legt während des Eintauchens der Gegenstände ein Stück Zink in die Aetzflüssigkeit. Sind die Gegenstände von hellem oder grünlichem Messing, so müssen sie erst röthlich gefärbt werden; dies kann durch Kochen in Weinsteinlösung geschehen. Nach dem Beizen müssen die Gegenstände fleissig in reinem Wasser gespült werden, sonst werden sie schnell fleckig. Der Firniss wird hergestellt, indem man 65 Grm. Schellack von lichtbrauner Farbe in einer Mischung von 0,5 Lit. Alkohol und 0,5 Lit. Weingeist auflöst und hierzu 4 Esslöffel voll Kurkumamehl giebt. Man lässt das Ganze 24 Stunden an einem erwärmten Orte stehen und filtrirt hierauf durch Filz. Wird der Gegenstand nach dem jedesmaligen Auftragen etwas erwärmt, so bildet der Firniss einen goldglänzenden Ueberzug, welcher auch durch öfteres Angreifen mit der Hand nicht beschädigt wird. (Pol. J. 220. 90.)

Anwendung des Baryts zum Entschälen der Seide und zur Fixation von Metalloxyden auf der Seidenfaser, von Tessié du Motay. (Franz. Patent). Vf. empfiehlt die Anwendung von Barytwasser an Stelle der Seife behufs Entschälung der Seide, sowie zur Zersetzung der Metallsalze, mit denen man die Seidenfaser imprägnirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 25. 48.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 30. **Chemisches** 26. Juli 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern, von Jos. Boehm. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. F. Hillebrand, Ueber die *specifische Wärme des Cers, Lanthans* und *Didyms.* (Pogg. Ann. **158.** 71.)

A. Terreil, Ueber das *Dulong-Petit'sche Gesetz.* Vf. bringt einen Auszug aus einer grösseren Untersuchung über die specifischen Wärmen und theilt die Resultate mit, welche er erhalten hat, indem er das genannte Gesetz nur von chemischen Gesichtspunkten aus interpretirt. In diesem Falle bilden die Relationen zwischen der spec. Wärme und dem chemischen Aequivalente der einfachen und zusammengesetzten Körper u. die Beziehungen zwischen der spec. Wärme und den Condensationen der Körper bei ihrer Verbindung im Gaszustande ein einfaches Gesetz der Chemie, welches keine Ausnahme duldet und im Einklange mit dem Gay-Lussac'schen Gesetze steht. Bei einer solchen Auffassung des Gegenstandes bleiben alle physikalischen Ursachen, welche die absoluten spec. Wärmen der Körper modificiren, ausser Betracht. Denn Vf. nimmt an, dass nur zwei Phasen existiren, während welcher von rein chemischem Standpunkte aus betrachtet die Körper ihre wahre absolute spec. Wärme besitzen. Die erste dieser Phasen ist der Moment, wo die Körper den vollkommenen Gaszustand annehmen; die zweite derjenige, in welchem die Körper ihren Gaszustand verlieren, wobei es nicht darauf ankommt, ob sie in den festen oder flüssigen Zustand übergehen. Vf. nimmt ferner an, dass in diesen beiden Momenten die physikalischen Kräfte, welche die absoluten spec. Wärmen modificiren, noch nicht gewirkt haben. Um den so festgestellten Begriff der spec. Wärme zu unterscheiden, bezeichnet ihn Vf. mit dem Namen *chemische specifische Wärme.* Durch eine Untersuchung der Relation zwischen den spec. Wärmen der zusammengesetzten Körper und der Condensation ihrer gasförmigen Elementarbestandtheile im Augenblicke der Verbindung ist Vf. zur Aufstellung einer Theorie der chemischen spec. Wärme gelangt. Er hält es daher für nützlich, hier anzugeben, wie er das Gay-Lussac'sche Condensationsgesetz interpretirt, indem er dasselbe durch die folgenden Sätze, welche er die *Gesetze der chemischen Contractionen* nennt, ausdrückt:

1. Wenn sich zwei einfache Körper, deren chemische Aequivalente zwei Vol. Dampf entsprechen, unter einander verbinden, so erfolgt die Verbindung ohne Contraction; die Verbindung repräsentirt im Gaszustande die Summe der verbundenen Volumen und ihr chemisches Aequivalent ist gleich 4 Vol. Dampf. — 2. Wenn sich zwei einfache Körper, deren chemische Aequivalente nur 1 Vol. Dampf repräsentiren, verbinden, so findet ebenfalls keine Condensation Statt; die Verbindung repräsentirt die Summe der verbundenen Volumen, aber ihr chemisches Aequivalent entspricht 2 Vol. Dampf. — 3. Wenn ein einfacher Körper, dessen chemisches Aequivalent 2 Vol. Dampf entspricht, sich zu gleichen Aequivalenten mit einem anderen einfachen Körper verbindet, dessen chemisches Aequivalent nur 1 Vol. Dampf repräsentirt, so tritt bei der Vereinigung eine Contraction von $^1/_3$ der Gasvolumen ein; die Verbindung repräsentirt 2 Vol. Dampf und diese 2 Vol. bilden ihr chemisches Aequivalent. — 4. Alle zusammengesetzten Körper, aus welchen Bestandtheilen sie immerhin bestehen mögen, verhalten sich wie einfache einatomige Körper, wenn sie

neue Verbindungen eingehen; 2 Vol. Dampf condensiren sich immer zu 1 Vol. Wenn der zusammengesetzte Körper sich mit einem zweiatomigen Elemente verbindet, so erfolgt eine Contraction um $^1/_3$ der Gasvolumen; wenn der zusammengesetzte Körper sich dagegen mit einem einatomigen Elemente oder einem anderen zusammengesetzten Körper verbindet, so erfolgt eine Contraction auf $^1/_2$. — 5. Für complexe Verbindungen, die durch die Vereinigung zusammengesetzter Körper entstehen, wie z. B. die Oxysalze, bleibt das Gesetz der Contractionen bestehen; nur sind die sich verbindenden Gasvolumen Multipla derer, welche sich zu einfachen Verbindungen vereinigen, und die Summe der Volumen nach der Condensation bildet immer das chemische Aequivalent der Verbindung.

Indem er von diesen Principien ausgeht u. dem Dulong-Petit'schen Gesetze einen dem Gay-Lussac'schen Gesetze über die Relation zwischen dem chemischen Aequivalente u. der Dampfdichte analogen Ausdruck giebt, gelangt Vf. zu dem, was er die chem. spec. Wärme der Körper nennt. Aber hier wie beim Gay-Lussac'schen Gesetze ist es nöthig, alle spec. Wärmen auf ein und dieselbe Einheit zu beziehen; diese Einheit muss für den gasförmigen Zustand und immer für dasselbe Volumen gelten. Auf diesem Wege ist Vf. zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dass die spec. Wärme der Körper sich verdoppelt, wenn diese den gasförmigen Zustand verlassen, gleich als wenn die Contraction der Materie bei diesem Uebergange durch moleculare Anlagerung erfolge und in einem einfachen Verhältnisse zum chemischen Aequivalent stehe, was im Einklange mit dem Gay-Lussac'schen Gesetze ist.

Indem er das chemische Aequivalent des Wasserstoffes als Einheit für die Vergleichung der spec. Wärmen wählt, zeigt Vf., dass, da dieses Aequivalent 2 Vol. Gas entspricht, die spec. Wärme der anderen Körper nur für 2 Vol. berechnet werden darf. In der folgenden Formel bedeuten: C_H die chemische spec. Wärme des Wasserstoffes, welche als Einheit dient; bei der Bestimmung der absoluten spec. Wärme ist $C_H = 3$; bei der Bestimmung der relativen spec. Wärme = 3,4, welche Zahl durch Regnault auf experimentellem Wege bestimmt worden ist; c die chemische spec. Wärme der Körper im Gaszustande, c' die chemische spec. Wärme der Körper, nachdem sie den Gaszustand verloren haben; E das chemische Aequivalent der einfachen Körper, E' das chemische Aequivalent der zusammengesetzten Körper; n der Multiplicator, welcher dazu dient, die gasförmigen Körper, welche bei der Verbindung Contraction erlitten haben, auf ihr ursprüngliches Volumen oder alle Verbindungen auf 2 Vol. zu bringen, wenn ihre chemischen Aequivalente 4, 6, 8, 12 .. Vol. Dampf repräsentiren. Der absolute Werth von C_H wird auf die Einheit der Calorie des Wassers nach der folgenden Formel berechnet, welche aus später zu veröffentlichenden Formeln abgeleitet ist:

$$C_H = \frac{c'.E'}{E.n.2} = \frac{1.9}{1.1,5.2} = 3.$$

(C. r. **82.** 1308.)

G. Wiedemann, Ueber die *Gesetze des Durchganges der Elektricität durch Gase.* (Pogg. Ann. **158.** 35.)

E. Root, Zur Kenntniss der *dielektrischen Polarisation.* (Pogg. Ann. **158.** 1.)

3. Anorganische Chemie.

W. Skey, *Analogie von Cyan und Sauerstoff.* (Chem. N. **33.** 141.)

H. Eccles, *Einwirkung des Kupferzinkpaares auf chlorsaures und überchlors. Kalium.* Das Chlorat wird hierbei vollständig zu Chlorid reducirt, so dass man diese Reaction zur quantitativen Bestimmung benutzen kann. Das Perchlorat dagegen bleibt unangegriffen. Dieses Verhalten benutzte Vf., um zu zeigen, dass die Zersetzung des Kaliumchlorates beim Erhitzen in zwei Phasen verläuft, wobei als intermediäres Product Kaliumperchlorat auftritt. (Chem. N. **33.** 156.)

J. Muir, Ueber *Thalliumchlorat.* Vf. stellte dieses Salz durch Wechselzersetzung von Thalliumsulphat und Kaliumchlorat dar. Er erhielt es in Form wasserfreier hygroskopischer Krystalle von der Formel $TlClO_3$; dieselben sind luftbeständig und in heissem Wasser ohne Zersetzung leicht löslich; spec. Gew. 5,5047 bei 9°. (Chem. N. **33.** 156.)

Thorpe, Ueber die *isometrischen Verhältnisse des Thalliums.* Vf. hat verschiedene Thalliumsalze mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen verglichen und in vielen Fällen gefunden, dass das spec. Volumen derselben identisch ist. Dies gilt für Kalium- und Thalliumchlorat, Carbonat und Nitrat und ebenso für Ammonium- u. Thalliumchlorid, Sulphat, Dihydrophosphat, Hydrooxalat und Tartrat. Die genannten Salze sind sowohl isomorph als auch isometrisch. (Chem. N. **33.** 156.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber die *Einwirkung von Zink auf Kobaltlösungen.* Man nimmt mit Recht an, dass das Kobalt durch Zink weder in der Kälte noch beim Sieden aus seinen Lösungen gefällt wird. Bei mehreren Versuchen hat Vf. indess beträchtliche Mengen von Kobalt in Form eines Metallschwammes erhalten, als er Zink auf eine Lösung der

Blende in Königswasser einwirken liess. Bei näherer Untersuchung hat er die Bedingungen aufgefunden, unter denen das Metall dieses abweichende Verhalten zeigt. Dieselben sind folgende: 1. Es muss in der Lösung ein Metall enthalten sein, welches leicht durch das Zink gefällt wird. 2. Kupfer und Blei sind hierzu geeignet, indess Kupfer weniger als Blei; das Cadmium hat nur negative Resultate ergeben. 3. Wenn die Lösung, welche Kupfer und Kobalt enthält, sehr sauer ist, so scheidet sich das Kupfer allein ab. 4. Nur aus nahezu neutralen Lösungen nimmt das sich niederschlagende Kupfer das Kobalt mit; die Flüssigkeit entfärbt sich dann rasch. 5. In einer Lösung, welche durch lange Berührung mit Zink basisch geworden ist, schlägt sich das Kobalt nicht nur nicht nieder, sondern löst sich wieder, wenn es vorher gefällt war. Um die Lösung von Neuem zu entfärben, genügt es, eine sehr geringe Menge Säure hinzuzufügen. 6. Das in metallischem Zustande ausgefällte Kobalt widersteht der Einwirkung verdünnter Essigsäure; Salzsäure greift den Metallschwamm zuerst unter Entwickelung von Wasserstoff etwas an, doch hört die Wirkung bald auf, vorausgesetzt, dass das Kobalt mit einem Metalle innig gemengt und nicht blos oberflächlich darauf abgelagert ist. Ein Metallschwamm enthielt, nachdem er 48 Stunden lang in conc. Salzsäure gelegen hatte, noch $^4/_5$ seines ursprünglichen Kobaltgehaltes. 7. Die Gegenwart einer gewissen Menge von Kupfersalz ist nöthig. (C. r. **82**. 1100.)

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray, Ueber das *Osmium*. Das Osmium ist ein Metall von schön blauer Farbe und krystallisirt in kleinen, sehr feinen Trichtern in Form cubischer oder schwach rhomboëdrischer Ecken. Es ist härter als Glas und ritzt dasselbe mit Leichtigkeit. Es besitzt von allen bis jetzt bekannten Körpern die grösste Dichte, nämlich 22,477. Um es in krystallisirtem Zustande zu gewinnen, muss man mehrmals destillirte Osmiumsäure anwenden und die Dämpfe derselben über reine Kohle leiten. Zu diesem Zwecke zersetzt man Benzol, indem man dasselbe durch eine rothglühende Porcellanröhre leitet, in deren Innerem sich der Kohlenstoff in Form eines hohlen Cylinders ansetzt. Hiernach führt man die Osmiumdämpfe mittels eines Stickstoffstromes hindurch. Die Osmiumsäure reducirt sich unter Entstehung von Kohlensäure, das Osmium kleidet bald die Innenfläche des Kohlecylinders aus und entzieht denselben der unmittelbaren Einwirkung der Osmiumsäure, welche zum Theil in ihn eindringt. Die Kohlensäure, welche bis zur Porcellanwand hindurch diffundirt, verwandelt sich zum Theil in Kohlenoxyd, welches dann seinerseits wieder reducirend auf die Osmiumsäure wirkt. Hierdurch erhält man eine förmliche Röhre von Osmium. Bei dieser Operation tritt nicht selten eine in schönen kupferrothen Schuppen krystallisirende Substanz auf, namentlich da, wo Osmium mit überschüssiger Osmiumsäure in Berührung ist. Dieselbe besteht aus einem Sesquioxyde des Osmiums, welches an der Luft vollständig unveränderlich ist und die Zusammensetzung Os_2O_3 hat. Im pulverförmigen Zustande wird das Osmium erhalten, wenn man die Dämpfe der Osmiumsäure zugleich mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, wie man es durch Zersetzung der Oxalsäure erhält, durch eine rothglühende Porcellanröhre leitet. Dieses amorphe Osmium lässt sich in krystallinisches umwandeln, wenn man es mit seinem vierfachen Gewichte Zinn in einem stark erhitzten Kohlentiegel schmilzt und die so erhaltene Legirung mit siedender Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche das Zinn löst. Der Rückstand wird dann mehrere Stunden lang in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgase stark erhitzt. (C. r. **82**. 1076.)

M. Kirmis, Ueber einige Formen des auf galvanischem Wege erhaltenen *Silbers*. (Pogg. Ann. **158**. 121.)

P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen*. Forts. von S. 130. Bei der Darstellung von Wismuthtribromid erhielt Vf. immer nebenbei eine gewisse Menge Wismuthoxybromid, $Bi_4Br_6O_{15}$. Dies ist eine graugelbe krystallinische Substanz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ferner wurden folgende Verbindungen dargestellt und analysirt: Bismuthylchromat, Bi_2O_3,CrO_3, Bismuthyldichromat, $Bi_2O_3,2CrO_3$, Bismuthyldichromathydrat, $Bi_2O_3,2CrO_3,H_2O$, und Bismuthyltetrachromathydrat, $Bi_2O_3,4CrO_3,H_2O$. Alle sind in Wasser unlöslich und die letzten zwei krystallinisch. (Chem. N. **33**. 199.)

4. Organische Chemie.

C. Bodewig, Neue *Dimorphie bei organischen Verbindungen*. (Pogg. Ann. **158**. 232.)

H. Kolbe, Die *Hydrazine* u. ihre Verbindungen. Vf. entwickelt, dass der von Fischer (S. 68. 116. 211) für gewisse, von ihm dargestellte Verbindungen der aromatischen und der fetten Reihe angeführte obige Name unklar und unpassend sei. Das Phenylhydrazin z. B., welchem Fischer eine der beiden Formeln $C_6H_5—NH—NH_2$ oder $C_6H_5—NH_2=NH$ zuschreibt, werde passender durch die Formel $C_6H_5.H.H_2N|N$ bezeichnet und sei als ein Ammoniak zu betrachten, welches eines seiner drei typischen Wasserstoffatome durch Phenyl und ein zweites durch Amid substituirt enthalte. Man könne es daher kurz als Amidoanilin bezeichnen. Hiernach seien allgemein die Hydrazinverbindungen Verbindungen organischer Amine, welche ein typisches Wasserstoffatom durch Amid oder auch durch ein substituirtes Amid vertreten enthalten. Zu den letzteren gehört das von Fischer beschriebene Produ

der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin, welches man als Anilin auffassen kann, dessen eines Wasserstoffatom durch zweifach benzoylirtes Amid substituirt ist: $C_6H_5.H.(C_6H_5CO_2)_2N]N$. Die Entstehung des Phenylhydrazins, resp. seiner Verbindungen aus dem salpetersauren Diazobenzol erklärt sich leicht, wenn man letzteres als das salpetersaure Salz eines phenylirten Ammoniums betrachtet, dessen drei typische Wasserstoffatome durch ein Atom des dreiwerthigen Stickstoffes vertreten sind, im Sinne der Formel $C_6H_5.N'''|N^v\,ONO_2$. Dieser Auffassung gemäss ist das salpetersaure Diazobenzol als salpetersaures Phenylazoammonium-Oxyd zu bezeichnen. In diesem Sinne interpretirt Vf. noch andere von Fischer gegebene Bezeichnungen und wendet sich im Allgemeinen gegen die Art und Weise, in welcher die chemischen Abhandlungen gegenwärtig meist veröffentlicht werden. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 315.)

A. Henninger, Ueber die *Nomenclatur der Sulphocarbaminsäuren.* Um eine passende Benennung der Verbindungen zu schaffen, hat Vf. die Namen der Sulphocarbaminsäure, Oxysulphocarbaminsäure etc. in dem bisher gebrauchten Sinne verworfen und folgende eingeführt:

Sulphocarbaminsäure Thiocarbamins. Thiosulphocarbamins.

Es ist ein Leichtes, in derselben Weise für die verschiedenen Sulphocarbonsäuren und Oxysulphocarbonsäuren ähnliche Namen zu bilden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 727 Note.)

Charles Rice, *Neue Bildung von Jodoform, Bromoform* etc. Wenn Jod und weisser Präcipitat zusammengebracht werden, so bildet sich (nach V. Schwarzenbach u. A.) Quecksilberjodid und -chlorid und die Amid-Gruppe wird eliminirt. Anders aber verhält es sich, sobald Alkohol in die Reaction eintritt: in diesem Falle wird Jodstickstoff entwickelt, der eine Explosion erzeugt, aber nur dann, wenn der Alkohol über ein Gemenge von Jod und Präcipitat gegossen wird. Wird dagegen eine alkoholische Lösung von Jod auf das Präcipitat gegossen, so verläuft die Umsetzung ohne grosse Heftigkeit. Der Grund liegt darin, dass im letztern Falle nur so viel Jod, als gerade in einer kleinen Schicht der Lösung um jedes Stückchen Präcipitat enthalten ist, Jodstickstoff entwickeln kann, welches in Folge der geringen Menge ohne Heftigkeit verpufft. Im ersteren Falle dagegen ist jedes Theilchen Präcipitats von einer gesättigten Schicht von Jodlösung umgeben, und durch die gleichzeitige Explosion einer ziemlich bedeutenden Quantität Jodstickstoff erfolgt gewöhnlich eine Zerschmetterung oder vielmehr Abschneidnng des Gefässes, da die Explosion nach unten wirkt; — die darüberliegende Schicht von Luft spielt hier die Rolle eines Ambosses. Kommt nun zu den obigen Substanzen noch Carbolsäure hinzu, am besten in der Weise, dass ungefähr 5 Grm. davon zu einer alkoholischen Lösung von 8 Grm. Jod zugesetzt werden, und dann die Mischung auf 12 Grm. weissen Präcipitat gegossen und damit verrieben wird, so bleibt die obige Reaction ganz aus; reiner Stickstoff wird frei, und es bleibt eine nach Jodoform riechende Lösung und ein weisses Sediment zurück. Das letztere ist Dimercurammoniumchlorid. Die aromatische Flüssigkeit, mit viel Wasser versetzt, giebt einen reichlichen Niederschlag von intensivem Jodoformgeruche. Aether entzieht diesem das Jodoform sowohl als auch Quecksilberjodid, die durch eine Lösung von Jodkalium getrennt werden. Der Rest des gelben Niederschlags ist eine Verbindung von Hg und J; die erhaltenen Zahlen stimmen aber nicht mit den drei bekannten Jodverbindungen überein, und es ist wahrscheinlich eine Mischung von HgJ und Hg_2J_2. Die Ausbeute an Jodoform beträgt nur ungefähr 2 p. c. des angewandten Jods. — Bromoform wurde in derselben Weise erhalten. Chloroform wird wahrscheinlich auch ebenso gebildet werden können, und vielleicht kann man durch Anwendung eines passenden Apparats auch Fluoroform bilden. (New Remedies, 1876. 40.)

G. Wagner, Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd.* Rieth u. Beilstein (1863. 849) haben die Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd studirt und sind zu der Ansicht gelangt, dass dabei eine zinkorganische Verbindung gebildet wird, welche durch Zersetzung mit Wasser Acetal liefert. Kommt dem Acetal die Structur $CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ zu, so kann seine Bildung auf diesem Wege in der Weise aufgefasst werden, dass das Zinkäthyl sich in Zinkmonäthyl und das Radical Aethyl spaltet und das erstere an den Kohlenstoff eines Aldehydmoleküls angeheftet wird, indem das letztere sich mit dem Sauerstoffe eines anderen Aldehydmoleküls verbindet, wodurch zwei Aldehydmoleküle, der freigewordenen Affinität wegen, mit einander in Verbindung treten können:

$$2(C_2H_4O) + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\ OCH\begin{cases}CH_3\\ ZnC_2H_5\end{cases}\end{cases};$$

$$CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\ OCH\begin{cases}CH_3\\ ZnC_2H_5\end{cases}\end{cases} + 2H_2O = CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{cases} + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

Ein solcher Reactionsverlauf steht aber in Widerspruch mit dem Verhalten der zinkorganischen Verbindungen gegen alle anderen organischen sauerstoffhaltigen Substanzen. Es ist bekannt, dass die zinkorganischen Verbindungen, sobald sie überhaupt gegen solche Substanzen sich nicht indifferent verhalten, vor allem den Sauerstoff angreifen, sogar auch dann, wenn, wie in den Säurechloriden, ausser dem Sauerstoffe noch ein Haloid im Molekül vorhanden ist. Diese Thatsachen sowohl, als auch der Umstand, dass die Ansicht von Rieth und Beilstein sich, wie aus der oben citirten Abhandlung zu ersehen ist, blos auf eine Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz stützt, machten dem Vf. die Möglichkeit der Bildung von Acetal aus dem Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd durch Zersetzung mit Wasser etwas zweifelhaft. Er war vielmehr der Meinung, dass, wenn auch als Product dieser Reaction eine Substanz von der Zusammensetzung des Acetals erhalten wird, d. h. wenn auf ein Molekül Zinkäthyl zwei Aldehydmoleküle einwirken, dieselbe entweder das Monoäthylin des Butylglykols $CH_3.CH(OH)CH\begin{cases}OC_2H_5\\ CH_2\end{cases}$, oder das Monobutylin des Aethylidenglykols $CH_3CH\begin{cases}OH\\ O.CH\begin{cases}CH_2\\ C_2H_5\end{cases}\end{cases}$ sein müsse*, je nachdem das Radical Aethyl mit dem Sauerstoffe oder mit dem Kohlenstoffe des einen von beiden Aldehydmolekülen in Verbindung tritt. In dem Falle aber, dass die Einwirkung zwischen je einem Molekül der reagirenden Substanzen stattfindet, ist man berechtigt, die Entstehung einer zinkorganischen Verbindung zu erwarten, welche durch Zersetzung mit Wasser secundären Butylalkohol liefern würde. Natürlich konnte man auch die Bildung der Condensationsproducte des Aldehyds unter Wasseraustritt, z. B. des Crotonaldehyds vermuthen; eine solche Voraussetzung wurde jedoch durch die Beobachtungen von Rieth und Beilstein, dass die genannte Reaction ein starres Product liefert, welches durch Wasser unter Gasentwickelung zersetzt wird, beseitigt. In der Absicht, die angeführten Fragen zu beantworten, hat Vf. diese Reaction einem erneuerten Studium unterworfen. Die Folge davon war die Entdeckung einer neuen ergiebigen Darstellungsweise des Methyläthylcarbinols (secundären Butylalkohols), wodurch zugleich dargethan wurde, dass die Einwirkung des Zinkäthyls auf den Acetaldehyd seiner Einwirkung auf die Aether der Ameisen- und Oxalsäure, auf Säurechloride und dergleichen vollkommen analog ist:

$$C_2H_4O + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3CH\begin{cases}O(ZnC_2H_5)\\ C_2H_5\end{cases};$$

$$CH_3CH\begin{cases}O(ZnC_2H_5)\\ C_2H_5\end{cases} + 2H_2O = CH.OH\begin{cases}CH_3\\ C_2H_5\end{cases} + Zn(OH_2) + C_2H_6.$$

Die Reaction wurde in einem Kolben, der mit Rückflusskühler und Hahntrichter versehen war, ausgeführt. Zu dem in dem Kolben befindlichen Zinkäthyl wurde der Aldehyd durch den Trichter nach und nach hinzugesetzt. Auf 1 Mol. Zinkäthyl wurde etwas mehr als 1 Mol. Aldehyd genommen, da ein Theil desselben sich während der Reaction verflüchtigt. Die Reaction beginnt sofort nach dem Zusetzen von Aldehyd und erfordert zu ihrer Beendigung ein mehrstündiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Während der Einwirkung wurde eine unbedeutende Gasentwickelung wahrgenommen. Wahrscheinlich ist diese durch die Bildung des Crotonaldehyds bedingt, dessen charakteristischer Geruch auf sein Vorhandensein unter den Reactionsproducten hinwies. Sobald die Reaction zu Ende war (das Ende wurde daran erkannt, dass die Einführung von Luft in den Kolben keine weissen Dämpfe mehr erzeugte), wurde der Kolben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sein Inhalt in eine Masse von durchsichtigen, farblosen

---

* $2CH_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.CH\begin{cases}O(ZnC_2H_5)\\ CH\begin{cases}CH_3\\ O(C_2H_5)\end{cases}\end{cases}$ oder

$$2CH_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.CH\begin{cases}O(ZnC_2H_5)\\ O.CH\begin{cases}CH_3\\ C_2H_5\end{cases}\end{cases}$$

und diese zinkorganischen Verbindungen würden bei der Einwirkung von Wassser sich in die oben angeführten Körper verwandeln.

Krystalltäfelchen erstarrte. Die krystallinische zinkorganische Verbindung wurde durch Wasser zersetzt, das Zersetzungsproduct destillirt und zu dem Destillate Potasche hinzugesetzt. Die aufschwimmende, von der Potaschelösung abgeschiedene Flüssigkeit wurde unter Erwärmen mit Silberoxyd behandelt, um die Aldehyde zu oxydiren, alsdann abdestilirt und zuerst über geschmolzener Potasche, dann über Aetzbaryt in einem zugeschmolzenen Kolben bei 100° getrocknet. Von 34 Grm. des vom Aetzbaryt abdestillirten Oels sind beim Fractioniren 30 Grm. zwischen 96 und 99°* übergegangen. Die bei 98° siedende Portion wurde einer Analyse unterworfen, welche mit der Zusammensetzung des Butylalkohols gut stimmende Resultate lieferte. Die Ausbeute an Alkohol ist beträchtlich: aus 100 Grm. Zinkäthyl und der entsprechenden Quantität Acetaldehyd hat Vf. 41 Grm. Alkohol erhalten, was auf die theoretische Quantität bezogen (60 Gr.) 68 p. c. ausmacht. Das Jodür, durch Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in den Alkohol dargestellt, siedet bei 119 bis 120°. Die Oxydation des Alkohols wurde nach der von Lieben (1869. 439) beschriebenen Verfahrungsweise mit zweifachchromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt. Das hierbei erhaltene Keton ging sehr leicht eine krystallinische Verbindung mit doppeltschwefligsaurem Natron ein und siedete bei 80°. Die neben dem Keton entstandene Säure erwies sich nach der angestellten Silberbestimmung in ihrem Silbersalze als Essigsäure. Diese Thatsachen stellen es ausser Zweifel, dass die aus dem Producte der Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd bei der Zersetzung durch Wasser erhaltene Substanz Methyläthylcarbinol ist. Allem Anscheine nach wird die Reaction, welche hier zu diesem Alkohol geführt hat, eine mehr oder weniger allgemeine Bildungsweise der secundären Alkohole darstellen. Vf. beabsichtigt demnächst die Einwirkung von zinkorganischen Substanzen auf andere Aldehyde und von Zink auf Gemische von Jodüren und Aldehyden eingehend zu untersuchen. (Ann. Chem. **181**. 261.)

D. Loiseau, Ueber die *Raffinose*, eine neue zuckerartige Substanz. Vf. gewann dieselbe bei Untersuchung über die günstigsten Bedingungen zur Extraction des Zuckers aus den Melassen. Im reinen Zustande bildet sie mehr oder weniger grosse Krystalle, von denen die kleineren weiss sind. Sie ist in 90procent. Alkohol bei 20° fast unlöslich; Wasser von 20° nimmt ungefähr den siebenten Theil seines Gewichtes auf, während Wasser von 80° die Raffinose in jedem Verhältnisse löst. Die Substanz besitzt ein höheres Rotationsvermögen als der Zucker: wenn man das des letzteren gleich 100 setzt, so ist das der Raffinose 159. Die Elementaranalyse ergab Zahlen für die Formel $C_6H_7O_7$ oder für ein Vielfaches derselben. Auf 100° erhitzt verliert sie 15,1 p. c. Wasser; hiernach dürfte die Formel $C_{18}H_{16}O_{16} + 5\,HO$ sein. (C. r. **82**. 1058.)

R. Nietzki, Ueber *Anilinschwarz*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 616.)

E. Schunk und **H. Römer,** Ueber *Anthrapurpurin und Flavopurpurin*. Um die Verschiedenheit der in ihren früheren Mittheilungen beschriebenen Isoanthraflavinsäure und Anthraflavinsäure auch in deren Derivaten zu zeigen, haben die Vff. neue Versuche ausgeführt, wobei es namentlich darauf ankam, ob diese Verbindungen durch fortgesetzte Einwirkung von Alkali in Alizarin übergehen oder, was das Wahrscheinlichste war, ob sie Oxydationsproducte, also Purpurine, liefern. Es hat sich herausgestellt, dass jede der beiden Säuren ein Purpurin giebt und zwar die Isoanthraflavinsäure das Anthrapurpurin, wie es Perkin beschreibt, und die Anthraflavinsäure ein neues Purpurin, welches vorläufig Flavopurpurin genannt wird. Letzteres ist das vierte bekannte Purpurin. Es ist sehr leicht, sein Spectrum von den anderen zu unterscheiden. Die Vff. theilen die Eigenschaften ausführlich mit. Was die Entstehung der Isoanthraflavinsäure und der Anthraflavinsäure anlangt, so haben die Vff. hierüber Aufklärung durch eine Privatmittheilung von **Caro** erhalten. Hiernach entstehen diese beiden Dioxyanthrachinone aus zwei verschiedenen Anthrachinondisulphosäuren durch gemässigte Einwirkung von Alkali; bei stärkerer bilden sich Anthrapurpurin resp. Flavopurpurin, und andrerseits β-Anthrachinondisulphosäure, Isoanthraflavinsäure und Anthrapurpurin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 678.)

A. Rosenstiehl, Ueber *Anthraflavon* als ein Nebenproduct bei der Fabrication des künstlichen Alizarins. Die vorstehende Mittheilung veranlasst den Vf. seine Beobachtungen über denselben Gegenstand mitzutheilen. Im J. 1874 (1874. 692) hat er gezeigt, dass das von Barth und Senhofer entdeckte Anthraflavon mit Kali geschmolzen zugleich zwei Farbstoffe giebt, von denen der eine, in Benzin und Alaunwasser löslich, gebeizte Stoffe alizarinartig färbt, während sich der andere, in beiden Mitteln unlöslich, dem Purpurin ähnlich verhält. Die erste Verbindung trat in so kleiner Menge auf, dass Vf. sie bisher nicht näher untersuchen konnte. Die zweite ist ein Isomeres des Purpurins, welches sich in seinen Eigenschaften dem Isopurpurin oder Anthrapurpurin von Perkins nähert. Indem er die Bedingungen ihrer Entstehung studirte, erkannte er, dass das Anthraflavon ein Gemenge zweier Isomeren des Alizarins ist, welche sich durch ihr Verhalten zu Basen unterscheiden. Das eine bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches Natronsalz, löst sich in

---

* Barometerstand 738,6 Mmtr. bei 0°; das Thermometer befand sich ganz in den Dämpfen.

Barytwasser und färbt dasselbe dunkelorange, verbindet sich mit gallertartiger Thonerde zu einem Orangelack und giebt beim Schmelzen mit Kali bei 130—150° das ebenerwähnte Isomere des Purpurins. Das andere bildet ein wenig lösliches und leicht krystallisirbares Natronsalz, ist in der Kälte unlöslich in Barytwasser, verbindet sich nicht mit Thonerde und giebt mit Kali unter denselben Bedingungen keinen Farbstoff; erst bei höherer Temperatur entsteht ein wenig davon unter Zerstörung einer grossen Menge Substanz. Dieser zweite Körper, welcher in grösserer Menge gewonnen werden konnte, bildet feine seideglänzende Nadeln und ist identisch mit einem Nebenproducte von der Alizarinbereitung, der Anthraxanthinsäure (S. 230), welche dem Vf. durch Ulrich und v. Perger (S. 230) übermittelt wurde. Die beiden in dem Anthraflavon enthaltenen Isomeren und die Anthraxanthinsäure stimmen so gut mit der Isoanthraflavinsäure und der Anthraflavinsäure von Schunk und Römer überein, dass Vf. an ihrer Identität nicht zweifelt. Es würde daraus folgen, dass man vom Anthracen ausgehend dieselben Derivate erhält als von der Oxybenzoesäure, nämlich Producte, in denen die Hydroxyle unter den beiden Gruppen C_6H_4 welche das Anthracen bilden, vertheilt sind, eine von der des Alizarins verschiedene Constitution, bei welchem die Hydroxyle in einer der beiden Gruppen enthalten sind. (C. r. **82**. 1394.)

O. Hesse, Ueber einige *Verbindungen von Schwefelcyanwasserstoff mit den wichtigeren Chinaalkaloiden:* Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCNS + {}^1/_2H_2O$; Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O, HCNS$; Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCNS + H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCNS$; Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, HCNS$. (Anm. Chem. **181**. 48.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

B. Corenwinder, Chemische Untersuchungen über die *Vegetation: Functionen der Blätter; Ursprung des Kohlenstoffes.* (C. r. **82**. 1159.)

F. M. Raoult, *Einfluss der Kohlensäure auf die Respiration der Thiere.* Vf. liess zwei Kaninchen (A, ein männliches: Körpergew. 1,650 Kgrm.; B, ein weibliches: Körpergew. 2,150 Kgrm.) abwechselnd in atmosphärischer kohlensäurefreier Luft und dann in einer künstlichen Luftmischung athmen, welche bei gleichem oder nahezu gleichem Sauerstoffgehalte steigende Mengen von Kohlensäure enthielt. Er bestimmte die Quantität der ein- und ausgeathmeten Luft, sowie die Zusammensetzung derselben. Folgendes sind die Resultate:

Versuchsthier	Zusammensetzung in 100 Volumen: Eingeathmete Luft N	O	CO_2	Ausgeathm. Luft N	O	CO_2	Inspiration. in 1 Min.	Luftvolumen: eingeathmet in 1 St.	ausgeathmet in 1 St.	Volumen: der CO_2 erzeugt in 1 St	des O verbr. in 1 St.
								Lit.	Lit.	Lit.	Lit.
A	79,2	20,8	—	78,8	17,8	3,4	70	72,0	72,3	2,40	2,10
B	„	„	—	79,9	18,2	1,9	59	70,0	70,1	1,30	2,00
A	„	„	—	79,9	18,1	1,9	62	66,9	66,3	1,26	1,90
B	„	„	—	80,1	18,1	1,8	59	78,4	77,5	1,44	2,30
A	„	„	—	79,7	18,4	1,9	60	66,0	65,6	1,25	1,68
B	„	„	—	79,7	18,3	2,0	61	72,1	71,8	1,44	1,87
Mittel	79,2	20,8	—	79,7	18,0	2,3	62	71,1	70,6	1,515	1,975
A	73,6	20,6	5,8	73,6	19,9	6,5	69	100,1	99,8	0,70	0,80
B	72,0	20,2	7,8	72,1	19,8	8,1	77	71,6	72,0	0,20	0,40
A	70,4	21,7	7,9	70,3	20,4	9,3	67	87,8	88,2	1,26	1,07
B	66,6	21,4	11,9	66,9	19,9	13,2	59	110,4	109,9	1,46	1,75
A	63,5	20,7	15,8	63,7	19,3	17,0	51	95,2	94,9	1,01	1,39
B	56,4	20,4	23,2	56,3	19,9	23,9	51	120,0	120,2	0,88	0,64
Mittel	67,1	20,8	12,1	67,2	19,7	13,0	62	97,50	97,50	0,918	1,008

Die Thiere gaben bei keinem Versuche Anzeigen einer Störung, etwa mit Ausnahme des letzten, wo der Kohlensäuregehalt der Luft bis auf 23 p. c. steigt; in keinem Falle zeigten sie sich abgestumpft gegen äussere Geräusche. Die Mittelzahlen ergaben, dass für 100 Lit. eingeathmeter reiner Luft, welche 20,8 Lit. Sauerstoff und keine Kohlensäure enthielt, 2,3 Lit. Kohlensäure producirt u. 2,8 Lit. Sauerstoff verbraucht worden sind; während bei dem gleichen Volumen eines Gasgemenges, welches 20,8 Lit. Sauerstoff und 12,1 Lit. Kohlensäure enthielt, die Kohlensäureproduction nur noch 0,9 Lit. und der Sauerstoffverbrauch 1,1 Lit.

betrug. Wenn hiernach das Volum der eingeathmeten Luft in allen Fällen dasselbe wäre, so würden diese Resultate hinreichen, um zu zeigen, dass die Umwandlung des venösen in arterielles Blut *(hématose)* durch die Gegenwart einer abnormen Menge von Kohlensäure in der Luft verlangsamt wird; aber in Wahrheit ist das Volum der eingeathmeten Luft in den einzelnen Fällen nicht das gleiche. Denn wie die Tabelle ergiebt, vergrössert das Thier die Amplitude der Inspirationen in einer kohlensäurereichen Luft und athmet im Mittel in der Stunde 97 Liter ein, während es von reiner Luft nur 71 Lit. verbraucht. Dadurch corrigirt sich ein Theil des schädlichen Einflusses der Kohlensäure. Trotzdem aber wird dieser Einfluss immer noch bemerklich, wenn man bei der Rechnung die Mengen Luft zu Grunde legt, welche in gleicher Zeit ausgeathmet werden. Man hat nach der obigen Tabelle:

Zusammensetzung des inspirirten Gasgemenges	Kohlensäure producirt in 1 Stunde	Sauerstoff verbraucht in 1 Stunde
20,8 p. c. O, keine CO_2	1,515 Lit.	1,975 Lit.
20,8 p. c. O, 12,1 p. c. CO_2	0,918 „	1,008 „

Man muss also in der That hiernach schliessen, dass die Gegenwart von Kohlensäure in der Inspirationsluft die Wirkung hat, die durch den Athmungsprocess producirte Kohlensäuremenge und namentlich die dabei verbrauchte Sauerstoffmenge zu vermindern oder mit anderen Worten, dass die in der Inspirationsluft enthaltene Kohlensäure ein Hinderniss der „*Hämatose*" ist. (C. r. **82**. 1101.)

Bedoin, Ueber die *antiseptischen Eigenschaften des Borax.* (C. r. **82**. 1169. 1189.)

7. Analytische Chemie.

H. Sulliot, Ueber ein *Acidimeter nach Fournier.* Das Instrument besteht aus zwei kurzen, gleich hohen, unten geschlossenen, oben glatt abgeschliffenen Glascylindern, welche nebeneinander auf einem Holzfusse befestigt sind. Durch einen Deckel von Hartgummi können beide vermittels einer Klemmschraube hermetisch verschlossen werden. Durch den Deckel selbst geht ein Communicationsrohr, so dass die Hohlräume der beiden Cylinder dadurch verbunden sind. Der eine Cylinder ist graduirt von 0 (oben) bis 20 (unten). Ein Glasrohr reicht bis auf den Boden desselben, ist luftdicht im Deckel befestigt und biegt nach aussen rechtwinklig um, doch steht die äussere Oeffnung noch über dem Nullpunkt der Theilung. In den anderen, nicht graduirten Cylinder reicht ein kleines Löffelchen, welches in dem Deckel mittels eines Glasstabes befestigt ist. Um eine Säure, z. B. einen käuflichen Essig, zu prüfen, füllt man den graduirten Cylinder mit Wasser bis zum Nullpunkt an und giebt 2 C.-C. der zu untersuchenden Flüssigkeit auf den Boden des zweiten Cylinders, füllt das Löffelchen mit doppeltkohlensaurem Natron und verschliesst den Apparat mittels der Schraube. Durch Schütteln mischt man das Carbonat mit der Säure und die dabei entwickelte Kohlensäure tritt durch das Communicationsrohr in den graduirten Cylinder und drückt das Wasser durch die erwähnte Röhre hinaus. Man notirt dann den Theilstrich, bis zu welchem das Wasser gesunken ist. Der Apparat ist so eingerichtet, dass die Theilstriche Procente von reiner Essigsäure in einem käuflichen Essig angeben. Selbstverständlich lassen sich auch andere Säuren damit titriren. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 344.)

Frankland, Ueber *Analyse von Trinkwässern.* Vf. hat in Gemeinschaft mit Armstrong schon vor mehreren Jahren die wichtigeren Methoden für Trinkwasseranalysen untersucht und war zu dem Schlusse gekommen, dass die Verbrennungsmethode die einzige zur Bestimmung der organischen Substanzen richtige sei. Neuere Untersuchungen haben dies vollkommen bestätigt. Die Resultate, welche sehr zahlreiche Bestimmungen über den Werth dieser Methode ergeben, sind folgende: 1. Die Verbrennungsmethode, obgleich etwas mühselig, ist gegenwärtig das einzige Verfahren, das vertrauenswürdigen Aufschluss über die organischen Stoffe im Trinkwasser liefert. 2. Es ist die einzige Methode, die eben auch nur behauptet, den organischen Kohlenstoff zu bestimmen. 3. Der mittlere analytische Fehler ist so gering, dass er für praktische Zwecke ganz übersehen werden kann. 4. Kein anderer Process erschliesst das Verhältniss von Kohlenstoff zu Stickstoff; eine Aufklärung in dieser Beziehung wäre von der höchsten Wichtigkeit in der Frage über den Ursprung der organischen Verunreinigungen. 5. Die Verdampfung des Wassers kann nunmehr ohne Schwierigkeiten und in verhältnissmässig kurzer Zeit fertig gebracht werden. Hieran knüpfte sich eine Discussion in der chemischen Gesellschaft, an der sich Abel, Wanklyn, Letheby und Tidy, Russel, Völcker und Armstrong betheiligten. (Chem. N. **33**. 146; Ber. Chem. Ges. **9**. 506.)

J. L. W. Thudichum und **C. T. Kingzett,** Ueber die *Verbrennungsmethode* von Frankland und Armstrong. Die Vff. haben diese Methode bei ihren Untersuchungen mehrfach angewendet und dazu Kupferoxyd benutzt, welches aus Nitrat dargestellt war. Die Kohlensäurebestimmung fiel nicht immer mit der Theorie übereinstimmend aus, die Stickstoffbestimmung aber gab sehr gute Resultate. (Chem. N. **33**. 237.)

Crommydis, Ueber die *Bestimmung geringer Mengen Arsen* in mineralischen und organischen Substanzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 348.)

R. T. Thomson, Ueber den *Einfluss verschiedener Metalle auf die Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium*. (Chem. N. **33**. 152.)

8. Technische Chemie.

Fr. Bode, Ueber *Faure und Kessler's Platinschale* und *Concentration der Schwefelsäure* darin. (Pol. J. **220**. 334. 336.)

E. Dannenberg, Ueber ein dem *Colchicin sehr ähnliches Alkaloid im Bier*. Bei einer Bieruntersuchung, die auf den Nachweis von Colchicin gerichtet war, ist Vf. auf einen Körper gestossen, der in seinen Löslichkeitsverhältnissen wie auch in seinem Verhalten gegen Reagentien die grösste Aehnlichkeit mit Colchicin zeigte. Nur die Reaction gegen Salpetersäure ist etwas abweichend. Vf. beschreibt die Methode zur Isolirung der Substanz. Vf. vermag über den Ursprung nichts anzugeben, ebensowenig ob die einzig abweichende Reaction mit Salpetersäure nicht etwa durch gleichzeitige Anwesenheit irgend eines der normalen Bierbestandtheile bedingt ist und dennoch von Colchicin herrührt. Er vermuthet Letzteres und hofft bei Wiederholung der Arbeit mit grösseren Mengen Bier Aufschluss zu erhalten. (Arch. Pharm. [3] **8**. 411.)

Th. Chateau, Historisch-chemisshe Studien über die *Geschichte und Theorie der Türkischrothfärberei*. (Mon. Scient.; Must.-Z. **25**. No. 19 fgg.)

E. Dollfus und **Fr. Goppelsröder**, Praktisch-theoretische Studie über *grünes, blaues und violettes Ultramarin*. (Pol. J. **220**. 337.)

H. Schwarz, *Verwerthung menschlicher Excremente*. (Pol. J. **220**. 161.)

Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern,

von

Jos. Boehm.

Nachdem Pristley gefunden hatte, dass grüne Pflanzentheile gelegentlich Sauerstoff ausscheiden, und nachdem diese Entdeckung von Ingenhouss u. Senebier dahin erweitert worden war, dass eine solche Gasausscheidung von grünen Pflanzentheilen eine Folge von Kohlensäurezersetzung sei und nur unter dem Einflusse des Lichtes erfolge, konnte die Bezugsquelle des Materiales, woraus grün beblätterte Pflanzen die weitaus grösste Masse ihres Leibes aufbauen, eigentlich nicht mehr zweifelhaft sein; die ganze sogen. Humustheorie wäre bei einiger Ueberlegung von vornherein nicht möglich gewesen.

Da zur Zeit der richtigen Erkenntniss der Function des Chlorophylls die ursprüngliche Quelle und der Zweck der Reservestoffe schon bekannt war, so wäre es, sollte man meinen, wohl sehr nahe gelegen gewesen, zu fragen und zu untersuchen, ob nicht solche Stoffe, wie sie in Markstrahlen, Knollen und Samen vorkommen, sich auch, wenigstens häufig, in chlorophyllhaltigen Zellen vorfinden. Eine solche Fragestellung wurde aber bis in die neuere Zeit gar nicht versucht; ja, als man gelegentlich von Untersuchungen über den morphologischen Bau der grünen Farbstoffkörper die zur Beantwortung der Vorfragen nöthigen Thatsachen bereits kennen gelernt hatte, verkannte man deren Zusammenhang mit der physiologischen Function des Chlorophylls. Dieser Zusammenhang wurde erst von Sachs begriffen.

Der Erste, welcher über den anatomischen Bau des Chlorophylls eingehende Studien machte, war Mohl (Untersuchungen über die anatomischen Verhältnisse des Chlorophylls. Diss. 1837. Vermischte Schriften 1845. 352). Es fiel diesem umsichtigen Forscher wohl auf, dass die Chlorophyllkörner stets kleinere oder grössere Amylumkörner enthalten, die Beziehungen dieser körnigen Einschlüsse zu dem eigentlichen Blattgrün erkannte er jedoch nicht. „Fragt man", sagt er, „nach dem physiologischen Zwecke, welchen die Natur durch diesen Absatz von Amylum in den Blättern erreicht, so möchte wohl darauf zu antworten sein, dass es eine Reserve-

nahrung ist, dazu bestimmt, um bei den nur ein Mal blühenden Gewächsen zur Entwickelung der Frucht verwendet zu werden u. um bei den ausdauernden, im Winter ihre Blätter verlierenden Gewächsen, im Herbst in den Stamm übergeführt und daselbst als Material niedergelegt zu werden, auf dessen Kosten sich im nächsten Frühjahre die Knospen entwickeln sollen. Bedenkt man, wie gross die Masse der Blätter eines Baumes ist, und wie zahlreich in ihnen die Chlorophyllkörner sind, so erhellt, dass die Menge von Amylum, welche in ihnen enthalten ist, sehr beträchtlich sein muss".

Wie weit man von der richtigen Auffassung des genetischen Zusammenhanges zwischen den Chlorophyllkörnern und der in ihnen eingeschlossenen Stärke entfernt war, zeigt wohl recht schlagend MULDER's positive Behauptung: dass sich der Hauptbestandtheil des Chlorophylls (Wachs) unter Einfluss des Lichtes aus Amylum bilde. Die Pflanzen, sagt MULDER, athmen nicht Sauerstoff aus, weil sie grün sind, sondern weil sie grün werden; es werde nämlich bei der Reduction der Stärke zu Wachs immer Oxygen frei. (MULDER, Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Braunschweig 1844—1851, 283. 280. 297.)

Auf Grundlage neuerer Untersuchungen (MOHL, über den Bau des Chlorophylls. Bot. Ztg. 1855. Nr. 6 u. 7) mit besseren Instrumenten nahm MOHL seine Ansicht, dass die kleinen Körnchen in manchen Chlorophyllkörnern Amylum seien, als irrig zurück. Es gebe zwei Gruppen von Chlorophyllkörnern: amylumhaltige und amylumfreie. Aus dem Umstande, dass die sich entwickelnden Chlorophyllkörner bald Stärke führen, bald nicht, glaubt MOHL schliessen zu sollen, „dass das Amylum in keiner ursächlichen u. nothwendigen Verbindung mit dem Chlorophyll stehe. (MOHL, Grundzüge der Anatomie u. Physiologie der vegetabilischen Zelle, 47.)

In meinen Beiträgen (BÖHM, Sitzungsb. d. kaiserl. Akad. d. W. in Wien, 22. 479) zur näheren Kenntniss des Chlorophylls war ich mittels einer neuen Untersuchungsmethode: Einlegen der Objecte in Kalilauge, in die Lage gekommen, nachzuweisen, dass sich in allen Fällen, bei welchen MOHL in den Chlorophyllkörnern kein Amylum auffand, dasselbe in der Regel, wenn auch bisweilen nur in sehr geringer Menge, vorfinde; „das meiste Amylum ist aber immer in den die Gefässbündel begleitenden lang gestreckten Zellen enthalten" (S. 499). Es entging mir auch nicht, dass es Pflanzen giebt, „welche aber bei Weitem nicht so häufig sind als SCHLEIDEN glaubt", in deren Chlorophyllkörnern sich kein Amylum auffinden lässt. Als Beispiele von Blättern, in deren Chlorophyllkörnern ich in keinem Stadium ihrer Entwickelung Amylum auffinden konnte, nannte ich: Asphodelus, Allium, Orchis l. c. 498. 499.

Was mir besonders auffiel und damals ganz räthselhaft erschien, war der Umstand, dass ich bei wiederholter Untersuchung in den Chlorophyllkörnern verschiedener Individuen derselben Pflanzenart bald mehr, bald weniger, ja bisweilen gar keine Stärke fand. „Obgleich nun zwischen diesen beiden Arten von Chlorophyllkörnern, den amylumhaltigen und den amylumlosen, keine scharfe Grenze besteht, sondern dieselben in ununterbrochener Reihenfolge in einander übergehen, ja bei verschiedenen Individuen derselben Species nicht constant sind, sondern von unbekannten, vielleicht zufälligen äusserlichen Verhältnissen, in denen sie sich befinden, abhängen, so glaube ich dennoch, dass auch in dieser Beziehung ein ganz bestimmtes Gesetz bestehe, indem es für die Oekonomie der Pflanze unmöglich gleichgültig sein kann, ob sie diesen oder jenen Stoff bildet, ein so grosses Quantum von Amylum besitzt oder dessen ermangelt". „Da nun die angegebenen Verhältnisse trotz ihrer Wandelbarkeit im Allgemeinen doch so constant sind, so ist es gewiss nicht unwichtig, jene Pflanzen kennen zu lernen, bei welchen sich diese oder jene Formen vorzüglich finden; vielleicht lassen sich auch dann die dazwischen laufenden Ausnahmsfälle in den verschiedenen Beziehungen auf ihre physiologischen Grundursachen zu-

rückführen. Meine Untersuchungen in dieser Beziehung sind schon ziemlich umfassend, und ich werde sie noch weiter ausdehnen, überzeugt, dass sich aus dem Resultate derselben manche interessante Schlussfolgerung wird ziehen lassen". l. c. pag. 500.

Der richtige Sachverhalt wurde zuerst, wie schon erwähnt, von SACHS erkannt und experimentell bewiesen. Der genannte Forscher sagt in seiner Experimental-Physiologie der Pflanzen pag. 321 mit Recht: „Ich glaube der Erste zu sein, der den wahren Sachverhalt erkannte und die Stärkebildung im Chlorophyll als eine Function des letzteren, welche von der Beleuchtung abhängt, nachwies. Pflanzen, welche ihren Vorrath von Stärke oder stärkebildenden Stoffen durch Wachsthum im Finstern vollkommen erschöpft haben, sind im Stande, in ihrem Chlorophyll neue Stärke zu erzeugen, wenn ihre Chlorophyllkörner am Lichte ergrünt sind und wenn sie hinreichend lange von hinreichend intensivem Lichte (bei genügender Temperatur) getroffen werden.

Meine Untersuchungen führten (1864) zu dem ferneren Resultate, dass zunächst, wie schon GRIS zum Theil gefunden hatte, die im Chlorophyll am Lichte vorhandene Stärke aus jenem binnen kurzer Zeit (2—3 Tagen bei hoher Sommertemperatur) verschwindet, aufgelöst und fortgeführt wird, wenn die grünen Blätter dem Lichte entzogen werden, wichtiger aber war das Ergebniss, dass dieselben Chlorophyllkörner, welche ihre Stärke im Finstern verloren haben, im Stande sind, binnen einigen Tagen unter dem Einflusse des Lichtes nochmals Stärkekörner in sich zu erzeugen, vorausgesetzt, dass das Chlorophyll unmittelbar nach dem Verschwinden seiner Stärke wieder ans Licht gebracht wird, da es bei zu lange andauernder Finsterniss eine tief greifende Zerstörung erfährt."

Nachdem SACHS seine zu einer ungünstigen Jahreszeit (Nov. 1862) angestellten Versuche mit Begonia über das Verschwinden und die Wiederbildung von Stärke in den Chlorophyllkörnern durch zeitweise Verdunkelung und darauf folgende intensive Beleuchtung beschrieben hat, sagt derselbe l. c. p. 325: „Einen viel günstigeren Verlauf nahmen die Versuche im Sommer 1864, wo die hohe Temperatur und das intensivere Licht die Zerstörung und dann die Neubildung der Stärke sehr beschleunigen. Nach fünftägigem Verweilen im Finstern (vom 21.—26. Juni) war bei allen drei Arten die Stärke der Chlorophyllkörner vollkommen verschwunden, bei Nicotiana und Tropaeolum war die grüne Substanz selbst schon der Form nach alterirt, feinkörnig, nicht mehr scharf begrenzt; die von Geranium hatte dagegen auch jetzt noch ihre Form bewahrt. Die nach fünftägiger Beleuchtung abgeschnitttenen Blätter hatten abermals in allen Chlorophyllkörnern Amylumeinschlüsse gebildet. Die Chlorophyllkörner selbst waren, entsprechend dem Volumen ihrer Einschlüsse, gewachsen und hatten ihr normales Aussehen bei Nicotiana u. Tropaeolum wieder angenommen, sie waren dichtgedrängt und polygonal gedrückt".

Seit diesen für die Physiologie der Pflanzenernährung so wichtig gewordenen Versuchen galt es als ein von Niemand, am allerwenigsten aber von mir angezweifeltes Axiom, dass die Stärke, welche in den Chlorophyllkörnern gefunden wird, auch dort entstanden sei.

In meiner Abhandlung über die Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs und des Leines habe ich wohl den Nachweis geliefert, dass in den Chlorophyllkörnern der genannten, im Dunkeln oder in kohlensäurefreier Luft im vollen Tageslichte gezogenen Pflanzen auch aus dem in den Cotylen vorhandenen Oele Stärke gebildet wird (BÖHM, Sitzungsb. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien 69. 1874; C.-Bl. 1875. 202.)

Dieser Nachweis konnte aber die Folgerung, welche SACHS aus seinen Versuchen ziehen musste, nicht wesentlich alteriren. Die Bedingungen, unter welchen in den Chlorophyllkörnern der genannten Keimpflanzen Stärke auftritt, sind ganz andere

als die waren, welche Sachs bei seinen Versuchen herstellte. Ich operirte mit jungen Pflanzen, deren Cotylen noch reichlich Oel enthielten, während Sachs seine Keimpflanzen (Cucurbita, Helianthus, Zea, Phaseolus vulgaris) vor dem eigentlichen Verzuche bis zur Aufzehrung aller Reservenahrung im Dunkeln hielt. War es daher sweifellos, dass die Stärke, welche bei dem nachherigen Ergrünen der Pflanzen in vollem Tageslichte gefunden wurde, als unmittelbares Assimilationsproduct der Kohlensäure entstand, so lag auch nicht der mindeste Grund vor, es zu bezweifeln, dass die Stärke, welche in den Chlorophyllkörnern von Pflanzen erscheint, deren Blätter im Dunkeln zuerst entstärkt und dann wieder gehörig beleuchtet wurden, als autochthone Stärke anzusehen sei.

In Anbetracht der massenhaften Aufspeicherung von Kohlenstoff bei gewissen Pflanzen in relativ kurzer Zeit und aus anderweitigen Erscheinungen zog Kraus den Schluss, dass die Ueberführung der Kohlensäure in Stärke bei günstiger Beleuchtung innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes Statt finde (bei einer insolirten Spirogyra in gewöhnlichem Wasser während 5 Minuten (Kraus, einige Beobachtungen über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf die Stärkeerzeugung im Chlorophyll. Pringsheim, Jahrb. 7. 511). Die Wichtigkeit, welche diese von dem genannten Forscher u. von Famintzin angeregte Frage für den ganzen vegetabilischen Ernährungsprocess zweifellos hat, veranlasste mich zu einer Reihe von Versuchen, welche ich in Folgendem beschreiben will.

Die wichtigste Vorbedingung, um zu einem allseitig befriedigenden und jeden Zweifel ausschliessenden Resultate zu gelangen, schien mir in der glücklichen Wahl des Versuchsobjectes gelegen zu sein. Es kann hierzu nur eine Pflanze verwendet werden, deren erstes sichtliches Assimilationsproduct Stärke ist; die Blätter müssen entweder in Folge der Cultur von vornherein stärkefrei, aber assimilationsfähig sein oder sich leicht und in kurzer Zeit ohne nachweisbare Veränderung des grünen Farbstoffes entstärken lassen. Allen diesen Anforderungen genügen nach meinen Erfahrungen am besten Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus (Feuerbohne, Schminkbohne). Angesichts der mir vorgelegten Frage schien es mir, um mich vor einem Trugschlusse zu schützen, vor Allem unerlässlich, mich über den Stärkegehalt der Blätter der genannten Pflanze in allen Entwickelungsstadien u. unter verschiedenen Culturbedingungen genau zu unterrichten. Nach der allgemein geltenden Ansicht über den Ursprung der Stärke in den Chlorophyllkörnern sollten die Mesophyllzellen der Primordialblätter von im Dunkel oder im Halbdunkel* gezogenen Keimpflanzen der Feuerbohne stärkefrei sein. Es ist dies jedoch nicht der Fall. Die Rippen ganz junger derartiger Blätter werden, nach geeigneter Vorbehandlung, mit Jod schwarz, das dazwischen liegende Gewebe aber mehr weniger intensiv violet gefärbt. Querschnitte durch solche Blätter zeigen, dass die Zellen in den 2—3 unteren Schichten des Mesophylls ganz mit Stärke erfüllt sind, während deren Inhalt im Pallisadengewebe theilweise stärkefrei ist, theilweise aber in verschiedenem Grade sich violet färbt. Durch eingehende Versuche glaube ich mich überzeugt zu haben, dass die variable Stärkemenge in dem Pallisadengewebe durch die Individualität der Keimpflanzen bedingt ist.** Mit der Entwickelung der Blätter vermindert sich deren Stärkegehalt. Zuerst verschwindet dieselbe aus den Palissaden- und nach und nach auch aus den unterseitigen Mesophyllzellen. Die gestreckten Zellen zu beiden Seiten der

---

*Unter Halbdunkel verstehe ich jene Lichtstärke, bei welcher Pflanzen wohl ergrünen, Zerlegung von Kohlensäure aber nicht Statt findet.

**Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in kalkfreier Flüssigkeit unter Glasglocken über Kalilauge gezogen wurden, erreichen kaum eine Länge von 10 Cmtr.; es verschrumpfen dann die Stengel unterhalb der Primordialblätter, welche in der Regel stärkefrei sind. Vide Boehm, über den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze. Sitzb. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, 71. 1875.

Rippen werden aber oft noch ganz schwarz, nachdem das erste Internodium sein Längenwachsthum bereits vollendet hat. Wenn der Blattstiel jedoch ausgewachsen ist, so ist die ganze Lamina, welche noch längere Zeit fortfährt, sich zu verbreiten, mit Ausnahme der Spaltöffnungszellen stärkefrei. Auch bei jungen, erst gegen 1 Cmtr. breiten Primordialblättern der im vollen Tageslichte gezogenen Keimpflanzen findet sich viel Stärke nur in den unteren Mesophyllzellen; sobald sich aber die Blattflächen etwas weiter entwickelt haben, sind auch die Palissadenzellen ganz mit Stärke erfüllt. Die Quelle dieses relativen Stärkeüberschusses (im Vergleiche mit den im Dunkel oder im Halbdunkel gezogenen Pflanzen) kann aber eine doppelte sein. Es ist die Stärke nämlich entweder aus dem Stengel, resp. den Cotyledonen, eingewandert oder sie ist erst aus frisch assimilirter Kohlensäure entstanden.

Nach der bisherigen Auffassung über die Genesis der Stärke in den Chlorophyllkörnern wäre die Annahme einer Einwanderung ausgeschlossen. Gegen eine solche Einwanderung scheint auch die Thatsache zu sprechen, dass zwischen dem Stärkegehalte in den Primordialblättern der im Dunkel und Halbdunkel gezogenen Pflanzen kein nachweisbarer Unterschied besteht. Würde das Licht einen Einfluss nehmen auf den Transport der Stärke, so müsste sich hierbei, wie man wohl glauben sollte, auch bereits jene Intensität desselben geltend machen, welche die Chlorophyllbildung bewirkt. Endgültig entschieden kann die Frage jedoch nur durch directe Versuche werden, bei welchen die Möglichkeit einer Assimilation der Kohlensäure bei intensiver Beleuchtung ausgeschlossen ist. Die Pflanzen müssen zu diesem Zwecke in einer kohlensäurefreien Nährstofflösung (welche, mit Ausnahme von Chlorcalcium, nur irgend ein Kalksalz zu enthalten braucht) unter Glasglocken über Kalilauge gezogen werden.

Zahlreiche Versuche, welche theilweise zur Lösung anderer, weiter unten zu besprechenden Fragen gemacht wurden, haben mich überzeugt, dass in dem Stärkegehalte der Primordialblätter von Pflanzen, welche im vollen Tageslichte in freier Luft und unter Glasglocken über Kalilauge gezogen wurden, in einem bestimmten Entwickelungsstadium* kein Unterschied Statt findet. Auch bei den in kohlensäurefreier Luft gezogenen Pflanzen sind alle Zellen des Mesophylls mit Stärke überfüllt.

Diese Thatsache scheint mir in hohem Grade beachtenswerth. Es zwingt uns dieselbe nicht nur, die bisherige Ansicht über die Genesis des Amylums noch weiter als dies in Folge anderer bereits erwähnter Erscheinungen nothwendig war, einzuschränken, sondern wir lernen daraus eine uns bisher völlig unbekannte Art der Lichtwirkung im Haushalte der Pflanzen kennen.

Bei den eben beschriebenen Versuchen wurden die Blätter der Versuchspflanzen vom ersten Beginne ihrer Entwickelung an nie stärkefrei. Zur Beantwortung der weiteren Frage, ob unter dem Einflusse intensiven Lichtes Amylum auch in stärkefreie Chlorophyllkörner einwandert, wurden gegen 12 Tage alte, unter Glasglocken über Kalilauge in vollem Tageslichte gezogene Keimpflanzen, nachdem die zweiten Internodien einige Centimeter lang geworden und die Cotylen schon meist stark eingeschrumpft waren, während beiläufig 40 Stunden entstärkt und dann von Früh bis Abend in kohlensäurefreier Luft wieder dem vollen Tageslichte exponirt. Auch bei diesen Versuchen färbten sich die Primordialblätter der dann mit Alkohol, Kalilauge, Essigsäure und Jod behandelten Pflanzen stets mehr oder weniger intensiv violet od. fast schwarz. Nicht selten wurden die Blätter von Pflanzen schön violet, deren Stengel nur in dem sogen. Stärkeringe Amylum enthielten.

Bei den ersten derartigen Versuchen kam ich zu keinem entsprechenden Resul-

---

*Dass bei längerer Dauer der Cultur in kohlensäurefreier Luft die Stärke aus allen Theilen der Keimpflanzen endlich verschwindet, versteht sich wohl von selbst; sie wird theilweise als Baustoff von Zellwänden und theilweise zum Unterhalte der Respiration verbraucht.

tate. Ich glaubte, um sicher zu sein, dass die Stärke ja gewiss Zeit gefunden habe, um aus dem Stengel in die Blätter zu wandern, mindestens drei bis vier Tage zuwarten zu müssen; bis dahin aber war, selbst wenn die zweiten Internodien gleich nach ihrer Anlage abgeschnitten wurden, die vorhandene Stärke in der Regel consumirt. Da jedoch weitere Versuche lehrten, dass eine blos 8—9 stündige Beleuchtung vollständig ausreicht, um den Transport der Stärke aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner der Blätter zu bewerkstelligen, so lag es offenbar nahe, zu untersuchen, innerhalb welcher kürzesten Frist unter Herstellung der günstigsten Bedingungen, das ist bei Einwirkung von directem Sonnenlichte, die ersten Spuren aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner der Blätter eingewanderter Stärke nachgewiesen werden können.

Zu den Versuchen, welche ich, von dieser Frage geleitet, im verflossenen Sommer machte, dienten mir Keimpflanzen der Feuerbohne, die theils unter Glasglocken über Kalilauge, theils aber im Freien (mit oder ohne die zweiten Internodien) gezogen wurden. Nachdem die 12 bis 15 Tage alten Pflanzen während 2 Tagen im Dunkeln entstärkt worden waren, wurde von jedem der numerirten Blätter fast die ganze eine Längshälfte (ohne Mittelrippe) abgeschnitten und als Probe (zur Untersuchung über die bereits erfolgte Entstärkung) in Weingeist gelegt. Unter jede mit Wasser abgesperrte Glocke kamen nebst einem Gefässe mit Kalilauge drei bis 6 Pflanzen. Die Apparate wurden dann in einem Blechkasten unter ein 6 Fuss hohes, aus undurchsichtigem Segeltuche gebildetes Zelt, welches auf einem sonnigen Platze aufgestellt war, übertragen. Das Zelt war so gebaut, dass dessen Hälften momentan nach 2 entgegengesetzten Seiten auseinander gelegt werden konnten. Nach bestimmten Intervallen wurde je eine Glocke abgehoben und es wurden die Pflanzen, um sie schnell zu tödten, vorerst in grossen Schalen unter Weingeist getaucht und erst dann behufs der Entfärbung* in Alkohol enthaltende Röhren gebracht. Die erste derartige Versuchsreihe in directem Sonnenlichte wurde mit 5 Apparaten gemacht; die Insolation dauerte 5 Stunden (von 11 bis 4 Uhr). Stündlich wurden die Pflanzen von je einer Glocke in Alkohol gelegt. Bei der Untersuchung zeigte sich zu meiner nicht geringen Ueberraschung, dass die Primordialblätter der blos während einer Stunde insolirten Pflanzen ganz mit Stärke erfüllt waren. Die Proben waren in allen Fällen (mit Ausnahme der Spaltöffnungszellen) stärkefrei.

Weitere, in ganz ähnlicher Weise angestellte Versuchsreihen mit kürzerer Insolationszeit führten zu dem unerwarteten Resultate, dass, falls die Stengel noch stärkereich sind, schon eine nur 15, ja bisweilen selbst nur 10 Minuten andauernde Insolation hinreicht, um den Transport von nachweisbaren Stärkemengen in die Blätter zu veranlassen.

Eine genaue Bestimmung der Schnelligkeit der Stärkewanderung aus dem Stengel in die Blätter wäre gewiss nach vielen Seiten hin von grosser Wichtigkeit, ist aber der vielen Factoren wegen, die dabei in Betracht kommen und sich theilweise der Controle entziehen, sehr schwierig. Voran steht hierbei die individuelle Eigenart der Versuchspflanzen.

Oft färbten sich bei gleich behandelten Pflanzen die Primordialblätter, deren Stengel anscheinend gleich viel Stärke enthielten, mit Jod in sehr verschiedenem Grade, ja nicht selten wurde bei derselben Pflanze das eine Blatt schön violet, während das andere farblos blieb. Ein weiterer Umstand, wodurch die Schwierigkeit, über die Schnelligkeit der Stärkewanderung ins Klare zu kommen, bedeutend ge-

---

*Bei grossen und zahlreichen Versuchsreihen, wie sie zur Beantwortung der vorliegenden Fragen nothwendig wurden, war es nicht unwichtig, die Entfärbung der grünen Organe in Alkohol möglichst rasch zu bewerkstelligen. Es geschieht dies in grossen, nur zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Röhren in directem Sonnenlichte in sehr kurzer Zeit.

steigert wird, liegt nebst Anderem in der Abhängigkeit dieser an sich schon mühevollen Versuche von der Witterung. Alle Vorbereitungen sind zwecklos, wenn sich zur Zeit der Exposition der Himmel umwölkt.

Da Pflanzen, welche man in kohlensäurefreier Luft gezogen hat, wegen der alsbaldigen Consumtion der vorhandenen Stärke nur innerhalb eines kurzen Zeitraumes zu den in Rede stehenden Versuchen über Stärkewanderung aus dem Stengel in die Blätter verwendet werden können, so operirte ich später mit Topfpflanzen, welche frei in vollem Tageslichte in humusreicher Gartenerde oder in Sand cultivirt wurden. Bei diesen Pflanzen erhält sich, besonders wenn die zweiten Internodien gleich bei deren Anlage entfernt wurden, das erste Stengelglied stärkereich. Da wegen der geringen Umständlichkeit solcher Culturen eine grosse Zahl von Pflanzen vorräthig gehalten werden kann, so ist man, wenn während längerer Zeit täglich mehrere Töpfe ins Dunkel gebracht werden, von der Witterung natürlich weniger abhängig, indem es ja nicht viel verschlägt, wenn Pflanzen mit bereits entstärkten Blättern keine Verwendung finden können.

Solche im Freien gezogene Pflanzen scheinen sich aber zu Versuchen über Stärkewanderung weniger gut zu eignen als jene, die unter Glasglocken über Kalilauge gezogen wurden. Während nämlich die entstärkten Blätter dieser Pflanzen, wie schon erwähnt, oft bereits nach einer 10 bis 15 Minuten dauernden Insolation stellenweise deutlich violet gefärbt wurden, war ein Gleiches bei den entstärkten Blättern der im Freien gezogenen Pflanzen erst dann der Fall, wenn sie, natürlich unter Glasglocken über Kalilauge, mindestens 15 bis 30 Min. dem directen Sonnenlichte ausgesetzt waren. Vielleicht war diese Differenz eine zufällige, vielleicht war aber auch der Umstand von Einfluss, dass bei den in kohlensäurefreier Luft gezogenen Pflanzen die Bewegung der Stärke continuirlich nach aufwärts gerichtet ist; es wäre nicht unmöglich, dass die Verzögerung des Eintreffens der Stärke in die Blätter bei den im Freien gezogenen Pflanzen durch die Schwierigkeit der nothwendig gewordenen Umkehr der Stärke-Strombahn bedingt sei. Bei Pflanzen, welche im Halbdunkel gezogen wurden, ist zur Zeit, wenn die Blätter bereits amylumfrei geworden sind, auch im Stengel in der Regel nicht mehr viel Stärke vorhanden. Es verschwindet ferner die Stärke nicht aus allen Blättern derselben Cultur zu gleicher Zeit. Lässt man aber die Pflanzen vor dem Versuche so alt werden, bis man sicher ist, dass sich selbst in den Rippen keines einzigen Blattes mehr Stärke findet, so ist letztere auch im Stengel in der Regel nur mehr in geringer Menge vorhanden. Gleichwohl kann man sich auch bei Versuchen mit solchen Pflanzen leicht überzeugen, dass bei hinreichend intensiver Beleuchtung die Stärke aus dem Stamme in die Blätter wandert (im Sonnenlichte während 15 bis 20 Minuten).

Widerspricht schon die Thatsache, dass eine Ueberführung von Stärke aus dem Stamme in die Chlorophyllkörner möglich ist, ganz und gar unserer Vorstellung über die Stärkewanderung, so wird diese Erscheinung noch besonders auffallend durch den Umstand, dass dieselbe bedingt ist durch Einwirkung von Licht und zwar durch Licht von solcher Intensität, welches grüne Pflanzen auch zur Assimilation der Kohlensäure befähigt, und dass der besprochene Transport bei günstigen Bedingungen in so überraschend kurzer Zeit bewerkstelligt wird.

Die Wege der Stärkewanderung aus dem Stengel durch die Stiele in die Blätter sind die gestreckten Parenchymzellen der Gefässbündel, von denen aus sich die Stärke in das Mesophyll verbreitet. Ich besitze eine Reihe von in dieser Richtung sehr instructiven Blättern, bei denen die aus den Stielen durch die Rippen in das Blattparenchym sich ergiessende Stärke den Eindruck eines Stromes macht, welcher sich in mehrere Arme theilt, deren Inhalt in der Ebene versiegt. Die von den grösseren Nerven entfernteren Gewebepartien sind noch ganz stärkefrei.

Ich bin von der mir ursprünglich gestellten Frage über die kürzeste Zeitdauer autochthoner Stärkebildung im Verlaufe der zur Beantwortung der Vorfragen nothwendig gewordenen Untersuchungen weit abgeführt worden; es haben sich letztere, wie es bei derartigen Fragen so häufig geschieht, sowohl bezüglich ihres Inhaltes als Umfanges in den Vordergrund gestellt. Durch das dabei gewonnene, an sich schon gewiss nicht unwichtige Resultat kommen wir aber erst in die Lage, uns bei der Beantwortung der ersten Frage vor arger Täuschung zu bewahren.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Eine neu aufgefundene Stalaktitenhöhle, von X. Landerer. In den Laurischen Bergrevieren wurde zufälliger Weise eine Stalaktiten-Höhle aufgefunden, die zu den schönsten der Welt gehören dürfte. Sie befindet sich in einer Tiefe von 20 Mtr. u. glücklicher Weise ist es schwer und mit Gefahr verbunden, zu derselben zu gelangen. Mit Millionen der schönsten blendend weissen Stalaktiten ist die Decke dieser Höhle geziert. Noch schöner u. grossartiger war noch vor vierzig Jahren die allen Geologen bekannte Höhle auf der Insel Antiparos, Olkaros genannt, jedoch durch Frevler-Hände wurde dieselbe ihres Schmuckes beraubt und die ellenlangen herabhängenden Stalaktiten, die nicht mittels der Steine abgeworfen werden konnten, wurden von den diese Höhle mit ihren Heerden bewohnenden Hirten abgeschossen, um einige Drachmen dafür zu gewinnen. Die Stalaktiten von Antiparos finden sich in allen Bazarn des Orientes bis nach Alexandrien. Ausser diesem Frevel beleuchteten sich diese gewissenlosen Hirten zu ihrem Raube die Höhle mittels angezündeter, mit Pech beschmierter Schiffstaue, in Folge dessen die Stalaktiten grau u. schwarz wurden. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 190.)

Technische Notizen.

Gold und Silberproduction in den Vereinigten Staaten u. den Westabhängen des Felsengebirges im Jahre 1874. Die Production an Edelmetallen erreichte nach Rossiter W. Raymond („Bergwerksstatistik in den Staaten etc." Washington 1875) in dem genannten Jahre folgende Höhe:

Arizona	487,000 Dollars	New-Mexiko	500,000 Dollars
Californien	20,300,531	Oregon	609,070
Colorado	5,188,510	Washington	154,535
Idaho	1,880,004	Utah	3,911,601
Montana	3,884,722	Wyoming u. and. Quellen	100,000
Nevada	35,452,238		72,428,206 Dollars

In den vorhergehenden Jahren betrug die Gesammtproduction:

1869	1870	1871	1872	1873
61,500,000	66,000,000	66,663,000	63,943,857	71,642,523 Doll.

(B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 186; vgl. C.-Bl. 1875. 16.)

Gelb zum Färben der Butter, der Milch, des Käse, der Fette u. der Seifen, von Cazaban. (Franz. Patent.) 50 Grm. Orleans, 50 Grm. Curcuma und 1 Lit. Salpetersäure werden gemischt und tüchtig mit Wasser und Oel behandelt. 30 Grm. davon färben 100 Lit. Milch, und 1 Grm. des gefärbten Oeles färbt 3 Kgrm. Butter. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 287.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 31. **Chemisches Central-Blatt.** 2. August 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern, von Jos. Boehm. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Th. Schlösing, Ueber den *Ammoniakaustausch zwischen Atmosphäre und Ackererde.* Gewöhnlich nimmt man an, dass die Ackererde das Ammoniak zugleich mit dem Regen u. dem Thau absorbirt und dasselbe während der Trocknung wieder abgiebt; letzterer Umstand bildet nach der Ansicht mehrerer Chemiker die hauptsächlichste Quelle des atmosphärischen Ammoniaks. Was die Resultante zwischen diesem Gewinne u. Verluste betrifft, so ist dieselbe eine unbekannte Grösse, welche man je nach Belieben positiv oder negativ nehmen kann. Ist man z. B. Anhänger der Ansicht, dass die organische Substanz des Bodens den atmosphärischen Stickstoff fixiren könne, so wird diese Unbekannte negativ, d. h. die Ackererde giebt Ammoniak ab, und dieser Verlust dient dann der Theorie, welche das Deficit durch eine directe Acquisition von atmosphärischem Stickstoffe balancirt, als Stütze. Die Versuche über den gegenseitigen Austausch zwischen Ackererde u. Ammoniak wurden nach derselben Methode ausgeführt, welche Vf. für den Ammoniakaustausch zwischen Luft und Wasser in Anwendung gebracht hatte. Er brachte ein bekanntes Gewicht Erde mit einem bekannten Volumen von bekanntem Ammoniakgehalte zusammen, bis sich das Gleichgewicht hergestellt hatte, bestimmte dann das Ammoniak in der Erde und erhielt dadurch das Verhältniss zwischen den beiden Titern. Wenn auch diese Methode sehr einfach ist, so verlangt sie doch eine beträchtliche Arbeit. Bei den Untersuchungen mit Wasser genügte es, drei Fälle zu trennen: Meerwasser, reines Wasser und Eis; bei der Ackererde aber muss man sowohl auf die chemische Constitution als auch auf den physikalischen Zustand, auf die Feuchtigkeit Rücksicht nehmen und deshalb eine Menge variabler Bedingungen studiren, deren jede ihren eigenen Einfluss übt. Zuvörderst ist es nöthig, einige bestimmte Angaben über den Sinn des Austausches im Allgemeinen zu erhalten, um zu wissen, ob er von der Erde zur Luft oder von der Luft zur Erde geht. Deshalb wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt:

1. Reine Luft wurde durch 3 Hektol. fruchtbarer Erde von mittlerer Feuchtigkeit, die in einem Holzkasten eingeschlossen war, geleitet und das durch die Luft dem Boden entzogene Ammoniak bestimmt. Bei drei Versuchen wurde der Titer der Luft nach dem Passiren der Erde geringer als der mittlere Ammoniakgehalt der Atmosphäre gefunden. Wenn also diese Erden in Berührung mit der Luft ausgebreitet worden wären, so würden sie bestimmt der Atmosphäre Ammoniak entzogen haben.

2. Die Erden wurden der Berührung der Luft mehrere Wochen lang frei überlassen. Zwei Analysen, vor und nach dem Versuche ausgeführt, mussten Gewinn oder Verlust an Ammoniak zeigen. Hierbei muss man wohl zwischen trockner und feuchter Erde unterscheiden. Die erstere verliert ihr Nitrificationsvermögen vollständig; wenn sie Ammoniak absorbirt, so wandelt sie es nicht um. In der zweiten erfolgt eine doppelte Nitrification, nämlich sowohl des absorbirten Ammoniaks als auch des Stickstoffes der organischen Substanz.

Trockne Erden. — Proben von 50 Grm. wurden in Schalen, deren Oberfläche 1 Quadr.-

Decimtr. betrug, aufgehäuft und mit Wasser befeuchtet, so dass sie dem Luftzuge widerstanden. Dann setzte man dieselben vor Regen geschützt der Luft aus. Von Woche zu Woche wurde das Ammoniak in je einer Probe bestimmt.

Erde von Boulogne (Seine-Schlamm).		Erde von Neauphle-le-Château (nicht kalkhaltig)	
	Ammoniak in 50 Grm.		Ammoniak in 50 Grm.
30. Juli 1875	0,797 Mgrm.	1. August 1875	0,219 Mgrm.
6. Aug.	0,996	9. „	0,964
13. „	1,044	16. „	1,871
20. „	1,626	23. „	2,221
27. „	1,730	30. „	2,391
3. Sept.	1,684	6. Septbr.	3,011
10. „	2,094	13. „	3,591
17. „	2,504	20. „	4,141

Während der Dauer dieser Versuche haben die trocknen Erden, wie man sieht, nicht aufgehört, Ammoniak aus der Atmosphäre aufzunehmen. Zuletzt stieg der Ammoniakgehalt so, dass er 50—83 Mgrm. per Kilogrm. betrug. Es ist daher jedenfalls ein Irrthum, wenn man annimmt, dass trockner Boden Ammoniak an die Atmosphäre abgiebt, vielmehr ist das Gegentheil richtig. Für die nicht kalkhaltige Erde ist die Absorption eine beträchtlich grössere; also zeigen auch im trocknen Zustande die Erden schon Differenzen in der Fähigkeit der Ammoniakabsorption.

Feuchte Erden. — Die Absorption des atmosphärischen Ammoniaks durch eine trockne vor Regen geschützte Erde ist nothwendig durch ein Spannungsgleichgewicht begrenzt; dies ist für feuchte Erden nicht der Fall, wenn diese das Nitrificationsvermögen besitzen. Das Ammoniak wird durch diese fortwährend in Salpetersäure umgewandelt, und ein Spannungsgleichgewicht kann sich nicht herstellen, so dass die Erde immerfort ihre Fähigkeit Ammoniak zu absorbiren erneuert. Diese Absorption ist dann abhängig von der Schnelligkeit der Nitrification. Auch kann sich der Salpeter in der Erde anhäufen, ohne den weiteren Verlauf des Processes zu stören. Um eine Idee zu geben, wie gross die durch eine mit gutem Nitrificationsvermögen begabte Erde bewerkstelligte Ammoniakabsorption sein kann, führt Vf. zwei Versuche an. Von 2 Proben derselben Erde wurden unter sonst gleichen Bedingungen die eine mit der Luft in Berührung gelassen, die andere davor geschützt. Der Feuchtigkeitsgrad der ersteren wurde durch häufiges Begiessen mit reinem Wasser fortwährend erhalten. Nach dem Versuche bestimmte man das Ammoniak und die Salpetersäure in beiden Proben, rechnete dann die Säure in Ammoniak um u. nahm die Differenz beider Resultate, welche dann der Berührung mit der Atmosphäre zuzuschreiben ist.

Erde von Boulogne.

	I. Vom 19. Juni bis 4. Juli 1875		II. Vom 30. Juli bis 27. August	
	50 Grm. an freier Luft	50 Grm. bedeckt	50 Grm. an fr. Luft	50 Grm. bedeckt
Ammoniak	0,775	0,730 Mgrm.	0,437	0,363 Mgrm.
Salpeters.	13,26 = 4,175	5,18 = 1,630 „	17,4 = 5,481	4,63 = 1,458 „
	4,950	2,360	5,918	1,821
	Differenz + 2,59 Mgrm.		Differenz + 4,097 Mgrm.	

Da die Oberfläche 1 Quadr.-Decimtr. betrug, so würde 1 Hektar absorbirt haben:

in 14 Tagen nach I. 2,59 Kgrm. Ammoniak, in 28 Tagen nach II. 4,097 Kgrm. Amm.
in 1 Jahr 63 „ „ 53 „ „

Diese vorläufigen Versuche zeigen mit Bestimmtheit, dass im Allgemeinen die Ackererde der Atmosphäre immer Ammoniak entzieht. (C. r. **82.** 1105.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, Ueber die *Absorption von freiem Stickstoff und Wasserstoff durch organische Substanzen.* Forts. von S. 451. Vf. führt neue Versuche an, welche zeigen, dass die Absorption von reinem Stickstoffe als auch von solchem, welcher mit Luft gemengt ist, in der That durch vegetabilisches Zellgewebe Statt finden kann. Schwach befeuchtetes Filtrirpapier absorbirt unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen freien Stickstoff im Verlaufe von 10 Stunden in sehr merklicher Menge. Man braucht das Papier nachher nur mit Natronkalk zu erhitzen, um eine reichliche Ammoniakentwickelung zu erhalten. In seinem ursprünglichen Zustande giebt das Papier keine Ammoniakreaction. Das Ammoniak entsteht übrigens erst bei Rothglühhitze durch Zerstörung einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Verbindung. Die Gegenwart von Sauerstoff hindert diese Absorption nicht, wie

aus folgendem Versuche hervorgeht. Die Glasröhren, durch welche sich der elektrische Strom entladet, wurden von einer dünnen Schicht einer Dextrinlösung umgeben und darauf mit einer abgemessenen Menge Luft gefüllt. 8 Stunden lang setzte man die Entladung fort und constatirte eine Absorption von 2,9 p. c. Stickstoff und 7,0 p. c. Sauerstoff aus der ursprünglichen Luft. Als Controle wurde das Dextrin in Wasser gelöst, eingetrocknet und mit Natronkalk verbrannt, wobei sich bei Rothglühhitze Ammoniak entwickelte. Vf. konnte übrigens weder die Entstehung von freiem Ammoniak noch von Salpeter- oder salpetriger Säure bemerken. Der Vorgang besteht daher der Hauptsache nach in der Erzeugung einer stickstoffhaltigen Verbindung durch directe Addition von freiem Stickstoffe zu einem Kohlenwasserstoffe. Es folgt hieraus, dass die Fixation von Stickstoff in der Natur weder die Entstehung von Ozon, noch von Ammoniak oder Oxydationsstufen des Stickstoffes voraussetzt. Boussingault hat bei seinen Versuchen (S. 343) die Absorption von Stickstoff durch organische Substanzen nicht constatiren können. Die Mitwirkung der atmosphärischen Elektricität indess, welche bei Versuchen in Glasgefässen ausgeschlossen ist, an der Oberfläche des freien Erdbodens aber ins Spiel tritt, scheint doch geeignet zu sein, um die Schlussfolgerungen Boussingault's zu modificiren, indem die natürlichen Bedingungen mehr denen der Berthelot'schen Versuche entsprechen.

Auch freier Wasserstoff wird unter dem Einflusse elektrischer Entladung absorbirt u. selbst noch schneller als Stickstoff. 1 C.-C. *Benzol* absorbirte 250 C.-C. Wasserstoff, d. i. ungefähr 2 Aequivalent, unter Bildung eines Polymeren von $C_{12}H_8$:

$$n(C_{12}H_{16} + H_8) = (C_{12}H_8)n .$$

Das entstandene Product enthielt noch eine kleine Menge unverändertes Benzol. Nach freiwilliger Verdunstung desselben an der Luft blieb eine feste harzige Masse von starkem unangenehmen Geruche zurück. In einer kleinen Retorte erhitzt blähte sie sich auf, ohne zu schmelzen und zersetzte sich unter Reproduction einer Spur von Benzol, einer ersten Flüssigkeit, welche ohne Rückstand in rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure löslich ist (letztere entwickelt keine schweflige Säure und liefert eine in Wasser vollständig lösliche gepaarte Säure); dann einer dickeren pyrogenen Flüssigkeit und zuletzt einer reichlichen Menge kohliger noch wasserstoffhaltiger Substanz, welche in der Retorte zurückbleibt.

Terpentinöl: absorbirt ebenfalls Wasserstoff und zwar für $C_{20}H_{16}$ bis zu 2,5 Aeq. unter Bildung harziger polymerer Producte; gemengt mit Wasser giebt es unter gleichen Umständen kein Hydrat. Reiner Kohlenstoff giebt mit Wasserstoff weder Acetyl noch irgend einen anderen gasförmigen Kohlenwasserstoff. — *Acetylen* mit seinem zweifachen Volum Wasserstoff gemengt condensirt sich fast wie reines Acetylen bei den Versuchen von Thenard; indess verschwindet ein gewisses Volum Wasserstoff. Vf. hat die Versuche Thenard's bei dieser Gelegenheit wiederholt und dieselben völlig bestätigt gefunden. Er giebt dazu noch einige Zusätze. Das braune Condensationsproduct, welches entsteht, ist jedenfalls ein Polymeres $(C_4H_3)n$, denn der gasförmige Rückstand beträgt höchstens 2 p. c. des ursprünglichen Acetylens. 100 Vol. dieses Rückstandes enthalten 4 Aethylen, 4 Aethylenwasserstoff und mehr als 90 p. c. Wasserstoff. Das feste Polymere in dünner Schicht in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, zersetzt sich rasch unter Wärmeentwickelung, wodurch es sich von allen anderen bekannten Polymeren des Acetylens unterscheidet. Es entsteht hierbei eine kleine Menge von Styrol (frei von Benzol, was beachtenswerth ist), einem theerigen, wenig flüchtigen Kohlenwasserstoffe, einem kohligen, noch wasserstoffhaltigen Rückstande und endlich von einem pyrogenen Gase, dessen Volum nur 2 p. c. des ursprünglichen Acetylens beträgt. Die Zusammensetzung dieses Gases in 100 Thln. beträgt:

C_4H_2 regenerirtes Acetylen	4 (= $^1/_{800}$ des ursprüngl. Gases)
C_4H_4 Aethylen	8
C_8H_6 Crotonylen und Analoge	20
C_4H_6 Aethylenwasserstoff	14
H_2 Wasserstoff	54

Bei anderen Versuchen wurde das von Thenard angegebene flüssige polymere Product beobachtet, welches einen Kohlenwasserstoff enthält, der alle Reactionen des Styrols giebt und mit demselben identisch zu sein scheint. Vf. hat auch die Versuche von Thenard u. Brodie über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserstoff wiederholt. Hierbei bildet sich nicht blos, wie diese Forscher angeben, ein festes Product, welches nahezu der Formel $(C_4H_2O_3)n$: $5CO + 3H = CO_2 + C_4H_2O_3$ entspricht, sondern auch noch Kohlensäure, eine Spur von Acetylen und eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes der Methanreihe C_2H_4 od. $C_4H_6 + H_2$. Kohlensäure und Methan zu gleichen Volumen gemischt condensiren sich nach Th. ebenfalls und geben ein caramelartiges Product. Vf. hat hierbei auch Buttersäure nachgewiesen. Der Rückstand enthält ein wenig Acetylen und eine grössere Menge Kohlenoxyd. (C. r. **82**, 1357.)

J. Lefort, Ueber die *Einwirkung organischer Säuren auf wolframsaures Kali und Natron*. Vf. hat Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure auf verschiedene

Alkalisalze der Wolframsäure einwirken lassen und dadurch näher beschriebene saure Salze und Doppelsalze erhalten. (C. r. **82**. 1182.)

4. Organische Chemie.

L. Henry, Ueber die *Constitution der Propylenmonochlorhydrine* und das *Gesetz der Addition der unterchlorigen Säure*. Die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf nicht gesättigte Verbindungen bringt Producte hervor, welche sich gleichzeitig als Alkohol und als Haloidäther verhalten. Bei seinen Untersuchungen über die Allyläther hat Vf. versucht, die relativen Stellungen zu bestimmen, welche die Radicale OH und Cl einnehmen, wenn sie sich zu nicht gesättigten Molekülen addiren (1875. 51). Zugleich hat er die Ansicht von Markownikoff in Bezug auf das *Propylenmonochlorhydrin* $C_3H_6(OH)Cl$, welches eine Ausnahme von der Regel zu machen scheint, widerlegt. Markownikoff hat darauf in einer Reihe von Publicationen (S. 2. 18. 33) seine frühere Ansicht aufrecht erhalten und die Schlussfolgerungen des Vf's. in Bezug auf das allgemeine Gesetz, soweit es auf das Propylenmonochlorhydrin Anwendung findet, zurückgewiesen. Folgende Thatsachen veranlassen den Vf. indess, seine frühere Ansicht aufrecht zu erhalten.

I. Ueber die *Propylenchlorhydrine*, $C_3H_6(OH)Cl$. — Dem Propylen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ entsprechen theoretisch zwei Monochlorhydrine

a. $CH_2.OH{-}CHCl{-}CH_3$ und b. $CH_2Cl{-}CH.OH{-}CH_3$.

Vf. hat die Formel (a) demjenigen Chlorhydrin gegeben, welches durch Addition von unterchloriger Säure zu Propylen entsteht, indem er sich dabei auf die Thatsache stützte, dass es bei der Oxydation mit Salpetersäure Monochlorpropionsäure giebt; es repräsentirt daher ein Chloderivat des Propylalkohols, und folgende Formeln drücken diese Relationen aus:

$CH_2.OH{-}CHCl{-}CH_3$	$CO_2H{-}CHCl{-}CH_3$
Propylenchlorhydrin	Monochlorpropionsäure.

Die Identität dieses Oxydationsproductes mit von gewöhnlicher Milchsäure abstammender Chlorpropionsäure wurde durch eine Vergleichung der Eigenschaften beider sowie durch die Analyse und die Dampfdichtebestimmung ausser Zweifel gesetzt. Diese Thatsache, welche vollständig beweisend erscheint, hat Markownikoff doch nicht überzeugt, da er vielmehr auf der Formel (b) bestehen bleibt. Er gründet seine Ansicht darauf, dass dieses Chlorhydrin mit Chromsäure oxydirt Essigsäure giebt. Das ist indess ungenügend. Denn Markownikoff hat nicht dasselbe Oxydationsmittel angewendet wie Vf.; aus seinem Resultate geht einzig hervor, dass die Chromsäure ein energischeres Oxydationsmittel ist als die Salpetersäure und die Chlorpropionsäure, welche bei der ersten Phase der Reaction entsteht, zerstört. Zur Controle dieser Schlussfolgerung hat Vf. Monochlorpropionsäure mit Chromsäure oxydirt und dabei Kohlensäure und Essigsäure erhalten, also dieselben Producte, welche Markownikoff gewann, als er von dem Chlorhydrin selbst ausging. — Was das Chlorhydrin anlangt, welches durch Hydratation des Allylchlorürs durch Schwefelsäure oder durch die Verbindung von Propylenoxyd mit Chlorwasserstoff entsteht, so giebt diesem Vf. die Formel (b). Hiernach ist es ein Monochlorisopropylalkohol, welchen man von seinem Isomeren durch die Benennung Allylchlorhydrin unterscheiden kann. Die Producte seiner Oxydation bestätigen diese Formel, allein diese variiren nach der Natur des Oxydationsmittels. Mit Salpetersäure erhält man Monochloressigsäure, mit Chromsäure Essigsäure und zugleich eine kleine Menge Monochloraceton, wenn man die Chromsäure in unzureichender Menge anwandte. Das Monochloraceton verhält sich bei der Oxydation ebenso und giebt mit Salpetersäure Monochloressigsäure, mit Chromsäure aber Essigsäure. Diese Thatsache, dass sich ein Molekül je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels in verschiedenem Sinne spaltet, ist bekannt und wohl zu beachten. Den beiden Chlorhydrinen a und b, von denen das erste ein gechlorter polymerer Alkohol, das zweite ein gechlorter secundärer Alkohol ist, entprechen theoretisch zwei Producte, welche H_2 weniger enthalten. Das eine, welches von dem Chlorhydrin a stammt, wird ein gechlorter Aldehyd, das andere von b abstammende ein gechlortes Aceton sein. Als Markownikoff das erste dieser Chlorhydrine oxydirte, erhielt er eine kleine Menge eines Körpers C_3H_5ClO, den er für Monochloraceton ansieht, während derselbe nach des Vf's. Ansicht Monochlorpropionaldehyd sein muss. Markownikoff stützt seine Meinung darauf, dass eine energischere Oxydation Oxalsäure giebt; allein dieser Grund scheint wiederum ungenügend. Denn sowohl bei der Reaction, welche Monochloressigsäure, als auch bei der, welche Monochlorpropionsäure liefert, hat Vf. immer grössere Mengen von Oxalsäure beobachtet, welche das Endproduct der Oxydation der 3 At. Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen ist. Kurz die Constitution des Chlorhydrins a ist durch die Bildung der Monochlorpropionsäure klar gestellt. Es ist gechlorter Propylalkohol, und die von Markownikoff angegebene Verbindung C_3H_5ClO, welche bei der Oxydation dieses Chlorhydrins entsteht, kann nur Monochlorpropionaldehyd sein. Das durch die Formel b ausgedrückte Chlorhydrin aber giebt

mit Salpetersäure oxydirt Monochloressigsäure und mit Chromsäure Monochloraceton. Es ist also Monochlorisopropylalkohol.

II. *Additionsgesetz der unterchlorigen Säure.* — Um dieses Gesetz in Bezug auf die nicht gesättigten zweiwerthigen Verbindungen so genau als möglich festzustellen, erinnert Vf. zuerst an einige wohlbekannte Thatsachen. Die Allylderivate C_3H_5X entsprechen der Structurformel $CH_2X—CH{=}CH_2$. Durch Addition von unterchloriger Säure verwandeln sie sich in Chlorhydroxylderivate von der allgemeinen Formel $CH_2X—CHCl—CH_2(OH)$, d. h. in primäre alkoholische Glycerinderivate, in welchen das Hydroxyl an die Kohlenstoffgruppe CH_2 tritt. Dies wurde durch Oxydation dieser Verbindungen mittels Salpetersäure dargethan. Diese Glycerinderivate verwandeln sich in Substitutionsproducte der Propionsäure; so erhielt Vf. Dichlorpropionsäure mit dem Dichlorhydrin ($C_3H_6Cl + OH,Cl$) und Chlorbrompropionsäure mit dem Chlorbromhydrin, welches durch Addition von unterchloriger Säure zu Allylbromür entsteht ($C_3H_5Br + OH,Cl$ [1874. 418]). Andrerseits hat Vf. oben gezeigt, dass das Propylenchlorhydrin ($C_3H_6 + OH,Cl$) durch Oxydation Monochlorpropionsäure giebt und demnach die Formel $CH_2(OH)—OHCl—CH_2$ hat, welche Markownikoff verwirft. Diesen Thatsachen gegenüber hält sich Vf. für berechtigt, das Gesetz auszusprechen, dass bei der Addition der unterchlorigen Säure OH,Cl zu einer nicht gesättigten Verbindung, welche die Gruppe $—CH{=}CH_2$ enthält, das Hydroxyl an den wasserstoffreicheren und das Chlor an den wasserstoffärmeren Kohlenstoffkern tritt. Der Versuch bestätigt diese Ansicht, allein er gestattet nicht darüber hinauszugehen: ausser den nicht gesättigten Verbindungen mit der Gruppe $—CH{=}CH_2$ giebt es nämlich andere, welche die Gruppen $=C{=}CH_2$ und $—C{=}CH—$ enthalten. Die Art und Weise, wie sich die unterchlorige Säure zu Verbindungen der letzteren Art addirt, ist zu wenig bekannt, um ein allgemeines Gesetz über die Addition der unterchlorigen Säure zu nicht gesättigten Verbindungen überhaupt aufzustellen. Vf. wird seine Untersuchungen zur Ausfüllung dieser Lücke fortsetzen. Er glaubt indess jetzt schon, dass die unterchlorige Säure sich gegenüber allen nicht gesättigten Verbindungen gleich verhält. Dem oben gegebenen Ausdrucke des Gesetzes, soweit es sich auf die Verbindungen mit $—CH{=}CH_2$ erstreckt, setzt Markownikoff die Resultate der Addition von Chlorwasserstoffsäure zu Propylenoxyd und Epichlorhydrin, in denen das Chlor zum wasserstoffreicheren Kohlenstoff tritt, entgegen:

Propylenoxyd — Chlorhydrin des Propylglykols.

Vf. erkennt die Richtigkeit dieser Interpretation vollkommen an. Allein dieselbe darf nicht generalisirt und nicht auf die unterchlorige Säure angewendet werden. Die Addition dieser letzteren zu einer nicht gesättigten Verbindung ist eine Reaction von ganz anderer Art als die von HCl zu einem Oxyd. Von den beiden Gruppen, welche die unterchlorige Säure constituiren, übertrifft das Chlor, welches sich zum wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom addirt, an activer Energie das Radical OH, welches sich mit dem wasserstoffreicheren Kohlenstoffatome verbindet. Markownikoff will dies nicht zugeben. Allein Vf. besteht doch aus folgenden Gründen auf seiner Ansicht. Das Chlor ist negativer als der Sauerstoff, und der Wasserstoff ist ein positives Element, gewissermassen ein gasförmiges Metall; deshalb muss Sauerstoff, der mit einem Wasserstoffatome belastet ist, nämlich das Radical OH, weniger negativ sein als das Chlor. Der Versuch bestätigt diese theoretische Schlussfolgerung. Das Hydroxyl OH treibt im Wasserstoffsuperoxyd HO—OH leicht Jod aus den Jodüren der Alkali-Alkalierdmetalle aus, nicht aber das Chlor aus den entsprechenden Chlorüren. Das Brom ist ebenfalls negativer als das Hydroxyl, indem die Additionsproducte der unterbromigen Säure zu den Allylverbindungen dieselbe Constitution haben wie die der unterchlorigen Säure.

Ferner hebt Vf. Folgendes noch besonders hervor. Bei dieser Untersuchung hat er nur die Addition der unterchlorigen Säure zu nicht gesättigten zweiwerthigen Kohlenwasserstoffen, welche noch keine Substitution in ihrem ungesättigten Kern erlitten haben, im Auge. Wenn eine solche durch negative Radicale stattgefunden hat, so verhalten sich diese Verbindungen der unterchlorigen Säure gegenüber in einer besonderen Weise. Ebenso denkt er dabei an die Addition von OH,Cl zu tetravalenten Verbindungen, welche eine der Gruppen $—C{\equiv}C$, $—C{\equiv}CH$ oder $—HC{\equiv}CH$ enthalten, wie z. B. das Acetylen und dem analoge Verbindungen. Markownikoff hat eingewendet, dass bei diesen directen Additionen der Sinn der Reaction sich mit der Temperatur ändert. Dies ist allerdings eine wohlbekannte Thatsache, allein dieselbe braucht hier nicht in Erwägung gezogen werden, weil die Addition der unterchlorigen Säure immer bei gewöhnlicher Temperatur Statt findet. (C. r. **82**. 1266. 1390; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 388.)

L. Prunier, Ueber die Einwirkung von *Jodwasserstoffsäure auf Quercit.* Wenn man möglichst fein gepulverten Quercit rasch mit der 40-fachen Menge bei 0° gesättigter Jod-

wasserstoffsäure destillirt, so erhält man ein Destillat, welches durch Fractioniren in 3 Theile getheilt werden kann: 1. eine kleine Menge eines zwischen 60 und 70° flüchtigen Productes; 2. Benzol als Hauptproduct; 3. verschiedene Wasserstoffäther, die zwischen 110 und 160° sieden. Die Gegenwart von Benzol wurde ausser Zweifel gesetzt. Seine Entstehung in erheblichen Quantitäten durch Reduction einer zuckerartigen Substanz, welche wie der Quercit $C_{12}H_{12}O_{10}$ dieselbe Menge von Kohlenstoffatomen enthält als das Benzol selbst, scheint von Interesse, weil sie neue Relationen zwischen der fetten Reihe und der aromatischen Reihe aufdeckt. — Unter den Producten, welche in Folge einer unvollkommenen Reduction sich in der Jodwasserstofflösung fanden und deren Untersuchung noch nicht beendigt ist, fanden sich einige, welche darauf hinweisen, dass bei der Einwirkung Phenol, Oxyphenol und wahrscheinlich auch Hydrochinon entstehen. Die beiden letzteren Körper $C_{12}H_6O_4$ unterscheiden sich von dem Quercit nur durch die Elemente des Wassers: $C_{12}H_{12}O_{10} = C_{12}H_6O_4 + 3H_2O$. Dies deutet auf eine Constitution des Quercits hin, welche denselben der aromatischen Reihe nahebringt. (C. r. **82.** 1113.)

W. Heintz, *Rückverwandlung des Triacetonamins in Diacetonamin und eine fünfte Acetonbasis.* (Ann. Chem. **181.** 70.)

J. W. Mallet, Ueber die *Constitutionsformeln von Harnstoff, Harnsäure und deren Derivate.* Forts. von S. 309. (Sill. Amer. Journ. [3] **11.** 291.)

H. Limpricht, Ueber *Einwirkung von Brom auf Orthoamidosulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. **181.** 193.)

A. Bahlmann, Ueber die *Orthobromsulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. **181.** 203.)

H. Beckurts, Ueber *Metamidosulphobenzolsäure und Bromsulphobenzolsäuren.* (Ann. Chem. **181.** 209.)

E. Gundelach, Ueber *chinaessigsaures Calcium.* Indem Vf. ein Calciumchinat des Handels prüfte, fand er darin beträchtliche Mengen eines Doppelsalzes, welches aus gleichen Molekülen Chinat und Acetat bestand. Er hat dieses Salz direct durch Mischen der Lösungen beider Salze dargestellt. Die Analyse ergab die Formel $\frac{C_7H_{11}O_6}{C_2H_3O_2}\!>\!Ca + H_2O$. Das Wasser lässt sich durch Trocknen bei 150° nicht austreiben. Ueber 150° treten saure Dämpfe auf. Wenn man eine Lösung dieses Salzes durch Oxalsäure fällt, so entwickelt das Filtrat beim Kochen Essigsäuredämpfe und setzt nach dem Abkühlen Chinasäure ab, welche bei 162° schmilzt. (C. r. **82.** 1268.)

Al. Zagumennoy, Ueber die *Bildung des Diphenylcarbinols* und über einige Derivate desselben. (Bull. de l'Acad. de St.-Pétersb. **21.** 197; s. Zagumeni S. 294.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Cailletet, Ueber die *Aschenbestandtheile der Pilze.* Die Aschen verschiedener Species wurden mit folgenden Resultaten untersucht:

	Agaricus campestris von Paris	Agaricus crustuliformis	Boletus edulis	Trüffeln von Périgord	Agaricus velutipes
Kalk	0,025	0,012	Spuren	0,070	0,028
Schwefelsäure	0,050	Spuren	0,137	0,028	—
Magnesia	Spuren	0,276	0,043	—	0,185
Phosphorsäure	0,084		0,084	0,173	
Kali	0,475	0,196	0,680	0,214	0,772
Natron	0,351	0,526		0,527	
Chlor	0,030	Spuren	0,034	Spuren	—
	1,015	1,011	0,978	1,012	0,985

Die Aschen zeigen sich hiernach auffallend reich an Phosphorsäure, Kali und Natron; dagegen fehlt Kieselsäure gänzlich. (C. r. **82.** 1205.)

L. Pasteur, Ueber den *Ursprung der organisirten Fermente.* Dieser Artikel ist namentlich gegen verschiedene Publicationen Fremy's gerichtet, welcher bekanntlich die Ansicht vertritt, dass die Fermentzellen nicht durch Fortpflanzung, sondern durch Urzeugung entstehen. (C. r. **82.** 1285.)

Fremy sieht, indem er Pasteur erwidert, davon ab, eine Widerlegung der Argumente desselben zu bringen und verweist auf ein von ihm verfasstes Werk, welches unter dem Titel: „*Die Entstehung der Fermente*" binnen Kurzem erscheinen wird. (C. r. **82.** 1288.)

L. Liebermann, Ueber den *Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch.* (Ann. Chem. **181.** 90; C.-Bl. 1875. 489.)

N. Gerber, Analyse verschiedener *Milchsorten.* Nach der auf S. 487 beschriebenen Methode hat Vf. eine schweizer und eine norwegische condensirte Milch analysirt mit folgendem Resultate:

	Cham. Anglo-Swiss Co.	Norwegen Gebr. Thomsen	Gerber
Wasser	28,24	32,80	35,66
Caseïn und Albumin	9,41	13,13	16,35
Fette	8,64	9,8	14,68
Zucker u. Milchzucker	51,56	41,25	30,18
Salze	2,13	3,09	3,12
	99,98	99,99	99,99

(Ber. Chem. Ges. **9**. 659.)

7. Analytische Chemie.

W. P. Washburne, *Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harne.* Nach Neubauer erhitzt man 5 Grm. Harnstoff mit Natronkalk in einem Kolben von 100 C.-C. Inhalt u. fängt das Ammoniak in bekannter Methode auf. Vf. dampft statt dessen den Harn zuerst mit Gyps ein und zwar entweder im Vacuum oder nach Zusatz von Oxalsäure im Wasserbade. Letzteres hat den Zweck, Ammoniak, welches durch eine Veränderung des Harnes entstanden sein kann, zurückzuhalten. Er wendete 10 Grm. Gyps, 5 C.-C. Harn und 0,5 Grm. Oxalsäure an. Der trockne Rückstand wurde dann mit Natronkalk gemischt und wie gewöhnlich verbrannt. Vergleichsweise bestimmte er in demselben Harne den Stickstoff mittels unterbromigsauren Natriums und erhielt folgende Resultate:

	Stickstoff gefunden in 1 Lit. Harn		
Versuch	Mittels unterbromigs. Natriums	Durch Zersetzung des Rückstandes, erhalten 1. Im Vacuum mit Gyps	2. Bei 100° mit Gyps u. Oxalsäure
I.	10,50 Grm.	10,80 Grm.	10,90 Grm.
II.	„	5,32	5,60
III.	11,20	12,02	11,76
IV.	8,60	9,52	9,50
V.	„	8,40	8,68
VI.	13,70	14,84	„

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 498.)

N. Gerber, Neuer Apparat zur *Fettbestimmung der Milch* und Beiträge zur Chemie derselben. Der Vf. bestimmt Caseïn und Albumin, indem er die Milch folgendermassen behandelt. 10 bis 20 C.-C. Milch werden mit dem 20- bis 30-fachen Volumen destillirten Wassers verdünnt und mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis sich kleine Flocken abscheiden. Dann erwärmt man auf 75° und bringt das Coagulum auf ein bei 110° getrocknetes Filter. Das Serum wird auf $^1/_4$ seines Volumens eingedampft und die sich hierbei von Neuem abscheidenden Aluminate abfiltrirt. Zuletzt wäscht man das Coagulum mit destillirtem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction. Die Flüssigkeit dient zur Zuckerbestimmung. Die Albuminate werden dann nach dem Trocknen mit Aether extrahirt, indem man das Filter in einen kleinen trichterförmigen Glasapparat bringt, welchen man auf ein Kochkölbchen aufsetzt und oben mit einem Rückflusskühler versieht. In das Kölbchen bringt man den Aether, erwärmt diesen zum Sieden, wonach die im Rückflusskühler condensirte Flüssigkeit die Extraction besorgt und durch abermalige Verdampfung von Neuem dazu dienen kann. Die erschöpften Albuminate werden bei 105 bis 110° getrocknet und das ätherische Filtrat nach dem Abdestilliren aus dem Kochkölbchen ebenfalls getrocknet und gewogen. — Condensirte Milch verdünnt man mit Wasser und dampft mit gewogenem Sande ein, wodurch man die Trockensubstanz erhält. Um Caseïn und Albuminat zu bestimmen, löst man sie in lauem Wasser, verdünnt mit kaltem Wasser und verfährt, wie oben angegeben. (Ber. Chem. Ges. **9**. 656.)

8. Technische Chemie.

W. K., *Eisen als die Basis moderner Industrie in England und Amerika.* (B.- und Hüttenm.-Z. **35**. 209.)

Crampton's *rotirender Puddelofen.* Die Betriebsresultate, welche über diesen Ofen zur Erzeugung von Schmiedeeisen und Stahl mitgetheilt werden, sind sehr günstig. (B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 213.)

J. L. Bell, Ueber die *Steinkohlenlager, die Eisengruben und die Eisenhütten* der Vereinigten Staaten Nordamerikas. (Bull. Soc. d'Enc. [3] **3**. 132. 240.)

Arm. Gautier, Ueber die *künstliche Färbung der Weine.* In dieser ausführlichen Abhandlung beschreibt Vf. 1. die zum Färben des Weines angewendeten Farbstoffe, 2. die charakteristischen Reactionen derselben, 3. die Reactionen, welche geeignet sind, um die

Vermischung der Weine mit den genannten Farbstoffen zu erkennen; 4. giebt er eine tabellarische Zusammenstellung behufs systematischer Untersuchung gefärbter Weine. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 435. 483.)

M. E. Sauvage, Die *Gewinnung und Aufbereitung des Anthracits in Pennsylvanien*. (B.- und Hüttenm.-Z. **35**. 211. 219.)

Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern,

von

Jos. Boehm.

(Schluss.)

Ehe ich zur Beschreibung der directen Versuche, welche über die unmittelbare Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern aus Kohlensäure von mir gemacht wurden, übergehe, ist es, in Anbetracht des oben über Stärkewanderung Gesagten, zur Beurtheilung des Werthes der dabei gewonnenen Resultate nothwendig, uns über die Natur und Eigenschaften der von mir verwendeten Versuchsobjecte etwas eingehender zu unterrichten. Nachdem wir wissen, dass die Stärke, welche in amylumfreien Chlorophyllkörnern intensiv beleuchteter Pflanzen auftritt, durchaus kein directes Assimilationsproduct der Kohlensäure sein muss, so ist es klar, dass zu experimentellen Studien über autochthone Stärkebildung nur Objecte verwendet werden können, die in allen ihren Zellen nicht blos frei von Stärke, sondern auch frei von solchen Verbindungen sind, welche erfahrungsgemäss in der lebenden Pflanze in Stärke verwandelt werden können, oder wir müssen uns durch Parallelversuche die Ueberzeugung verschaffen, dass die allenfalls gefundene Stärke nicht das Umwandlungsproduct irgend eines schon vor dem Versuche vorhanden gewesenen organischen Stoffes sei. Keimpflanzen von Schminkbohnen, welche schön grüne und ganz gesund aussehende Blätter besitzen und mit Ausnahme der Spaltöffnungszellen und der beiden Blattkissen stärkefrei sind, erhält man, wenn man dieselben bei einer Temperatur von ca. 20° C. während beiläufig drei Wochen im Halbdunkel cultivirt und nach Entfernung des Stengels von der Basis des zweiten Internodiums an noch drei bis vier Tage in schwachem diffusen Tageslichte stehen lässt. Die zur Zeit der Entfernung des oberen Stengeltheiles im ersten Internodium vielleicht noch vorhandene Stärke wird bei der Respiration und der Entwickelung von Sprossen aus den Achseln der Primordialblätter verbraucht. Bei längerem Verweilen im Halbdunkel beginnen die Blätter meist von der Spitze an zu welken, bei den verschiedenen Individuen derselben Cultur jedoch durchaus nicht gleichzeitig.

Bringt man Pflanzen mit eben erschlaffenden Blättern in Verhältnisse, welche der Kohlensäurezersetzung günstig sind, so bildet sich in ihnen entweder gar keine Stärke oder doch nur in der Nähe der grösseren Rippen. Aber auch Blätter von Pflanzen derselben Cultur, welche noch ganz turgid sind, zeigen bisweilen eine ähnliche partielle Impotenz der Stärkebildung. Es ergiebt sich hieraus, dass stärkefreie, im Halbdunkel gezogene Pflanzen ein nicht sehr geeignetes Object zum Studium autochthoner Stärkebildung sind. Sind die Blätter noch zweifellos völlig gesund, so ist in deren Stielen vielleicht noch Stärke enthalten; ist aus letzteren aber alles Amylum sicher verschwunden, so tragen die noch ganz frisch aussehenden Blätter vielleicht schon den Keim des Todes in sich.

Hierzu kommen noch weitere Bedenken. Sind nämlich die Blätter der im Halbdunkel gezogenen Pflanzen immerhin schön grün, so sind sie doch nicht so intensiv grün wie die von Pflanzen, welche in vollem Tageslichte cultivirt wurden. Bei der gewiss sehr delicaten Frage über die kürzeste Frist, innerhalb welcher autochthone

Stärke in nachweisbarer Menge gebildet werden kann, ist dies, sowie die Möglichkeit, dass die im Halbdunkel ergrünten Chlorophyllkörner erst im vollen Tageslichte die zur Kohlensäure-Zersetzung nothwendige Organisation erhalten, von vornherein nicht ganz unwesentlich.

Es ist aber gar nicht nothwendig, zu Versuchen über autochthone Stärkebildung ganze Pflanzen zu verwenden. Die Kohlensäurezerlegung erfolgt in den grünen Blättern unabhängig von der Function der übrigen Pflanzenorgane.* Es kann daher

---

*Nicht nur die Stärkebildung, auch die anderweitigen Lebensfunctionen grüner Blätter sind bis zu einer gewissen Grenze von Wurzel und Stengel unabhängig.

Die Blätter der im Halbdunkel gezogenen Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus verlieren die Stärke, welche sie in ihren ersten Entwickelungsstadien enthielten, schon lange bevor dieselben ihr Flächenwachsthum vollendet haben. Das Wachsthum der bereits stärkefreien Blätter geschieht auf Kosten von organischen und unorganischen Stoffen, welche entweder in gelöstem Zustande in den Mesophyllzellen bereits enthalten waren, oder welche denselben aus dem Stengel nach Maassgabe des Bedarfes erst zugeführt wurden. Ist letzteres auch a priori viel wahrscheinlicher, so ist es doch nichts weniger als gewiss. Durch die bekannte Thatsache, dass vom Stengel los gelöste Blätter vieler Pflanzen nicht sofort absterben, sondern unter geeigneten Verhältnissen sich individualisiren und bewurzeln können, schien mir die Methode an die Hand gegeben zu sein, durch Versuche zu entscheiden, ob das eine oder das andere der Fall sei. Ich verfuhr dabei so:

Durchschnittlich 4,5 Cmtr. breite Blätter von beiläufig 14 Tage alten, im Halbdunkel gezogenen Pflanzen, deren zweite Internodien gegen 10 Cmtr. lang waren, wurden unter Glasglocken theils in reiner, theils in kohlensäurehaltiger Luft auf flache Teller gelegt und entweder nur mit destillirtem Wasser feucht gehalten oder mit verschiedenen (kohlen-, schwefel-, phosphor- oder salpetersauren) Kalksalzen gespeist. Zu jedem Versuche wurden 24 Blätter verwendet.

Im Halbdunkel verloren die Blätter bald ihre Stärke vollständig und wuchsen nicht im Mindesten. Bei den Versuchen in vollem zerstreuten Tageslichte aber ergaben sich folgende Resultate:

1. In kohlensäurefreier Luft und destillirtem Wasser erfolgte durchschnittlich eine Vergrösserung des Querdurchmessers um 0,5 Cmtr. Nach 10 Tagen (am 8. Juli) fingen mehrere Blätter an zu vergilben. Die noch grünen 13 Blätter wurden dann in kohlensäurehaltige Luft gebracht. Nach weiteren 14 Tagen (am 23. Juli) waren dieselben schön bewurzelt und hatten ihren Querdurchmesser um 0,8, während der ganzen Versuchszeit also um 1,3 Cmtr. vergrössert. Am 14. Aug. waren die Blätter nur mehr längs der Rippen grün, wurden aber nach geeigneter Vorbehandlung mit Jod grösstentheils schwarz gefärbt. Ganz analog war das Resultat jenes Versuches, bei welchem die Blätter auf kalkhaltiger Unterlage zuerst in kohlensäurefreier, dann in kohlensäurehaltiger Luft dem vollen Tageslichte ausgesetzt waren.
2. In kohlensäurehaltiger Luft und destillirtem Wasser betrug die Zunahme des Querdurchmessers der Blätter durchschnittlich 1,6 Cmtr.; aus jedem Blatte hatten sich zahlreiche Wurzeln gebildet.
3. Die in kohlensäurehaltiger Luft mit den genannten Kalksalzen gespeisten Blätter bildeten insgesammt zahlreiche, bis 24 Cmtr. lange Wurzeln u. vergrösserten ihren Querdurchmesser im Mittel um 1,8 Cmtr. Die Wirkung der verschiedenen Kalksalze war nicht wesentlich verschieden. Nach sechswöchentlicher Versuchsdauer waren die Blätter grösstentheils vergilbt, gleichwohl aber auch in den chlorophyllfreien Theilen sehr stärkereich.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das Wachsthum, welches bei abgeschnittenen halb entwickelten Blättern von im Halbdunkel gezogenen Pflanzen erfolgt, wenn dieselben in kohlensäurefreier Luft dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, sich auf Kosten der in den Mesophyllzellen noch enthaltenen Stärke vollziehe. Es geschieht dies jedoch nicht, wenigstens nicht ausschliesslich, denn:

1. abgeschnittene Blätter, welche während 2 Tagen im Dunkeln entstärkt wurden, vergrössern sich durchschnittlich kaum weniger als solche, welche gleich nach dem Abschneiden unter Glasglocken über Kalilauge ins volle Tageslicht gebracht wurden.
2. 24 stärkefreie Blätter von 3 Wochen alten, im Halbdunkel gezogenen Pflanzen, deren grösster Querdurchmesser im Mittel 5,2 Cmtr. betrug, vergrösserten diesen Durchmesser bei intensiver Beleuchtung in kohlensäurefreier Luft während 7 Tagen auf 5,6 Cmtr.; dann fingen dieselben an zu vergilben.

Diese Thatsachen scheinen dafür zu sprechen, dass das Wachsthum der Blätter unter obigen Umständen durch Streckung der Zellwände ohne Einlagerung neuer Cellulosemoleküle erfolge, man müsste denn annehmen, dass gewisse im Protoplasma gelöste Baustoffe nur unter der Einwirkung intensiven Lichtes dazu verwendet werden können. Das Flächenwachsthum der mit Kohlensäure gespeisten und mit destillirtem Wasser befeuchteten Blätter war nicht viel geringer, als das jener Blätter, welche auf kalkhaltiger Unterlage dem vollen Tageslichte exponirt worden. Ein bedeutender

bei irgend welchen Versuchen über autochthone Stärkebildung das fragliche Resultat nicht im Mindesten alterirt werden, wenn man mit abgeschnittenen Blättern operirt, zumal wenn man bedenkt, dass die Versuchsdauer nur eine ganz kurze ist.

Stärkefreie Blätter von Keimpflanzen der Feuerbohne mit zweifellos ganz gesunden Chlorophyllkörnern kann man bekanntlich sowohl von Pflanzen, die im Halbdunkel, als solchen, welche in vollem Tageslichte gezogen wurden, sehr leicht haben. Aus Blättern der im schwachen Tageslichte gezogenen Pflanzen ist die Stärke nach noch kaum vollendetem Längenwachsthume der Stiele, also zu einer Zeit, wo der sogen. Stärkering des ersten Internodiums mit Jod noch meist blau wird, schon völlig verschwunden, und die Blätter der im vollen Tageslichte gezogenen Pflanzen sind, wenn man diese bei einer Temperatur von ca. 20° C. während zwei Tagen ins Dunkel bringt, mit Ausnahme der Spaltöffnungszellen sicher entstärkt.

Auch abgeschnittene Blätter verlieren im Dunkel oder Halbdunkel und in kohlensäurefreier Luft in vollem Tageslichte, offenbar in Folge der Athmung, ihre Stärke. Bei zahlreichen Versuchen konnte ich hinsichtlich der Schnelligkeit der Entstärkung zwischen abgeschnittenen und mit unversehrten Pflanzen in Verbindung gebliebenen Blättern keinen Unterschied finden, obwohl in letzterem Falle sicher ein Theil der Stärke in den Stengel wandert. Gegen die allfällige Annahme, dass aus abgeschnittenen Blättern Stärke in Form von Zucker durch die Blattstiele in das Wasser, worin letztere eintauchen, austrete, spricht der Umstand, dass Blätter und Blattstücke auf feuchtem Papiere unter Glasglocken eben so schnell ihre Stärke verlieren.

Werden stärkehaltige Blätter im Dunkel oder Halbdunkel mit einem Theile ihrer Lamina unter Wasser getaucht, so wird auch dieser entstärkt. Dasselbe geschieht bei Blättern und Blattstücken, welche in offenen weiten Gefässen ganz unter Wasser gebracht werden, falls sie nicht überreich an Stärke waren, bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb zwei Tagen. Werden die Blätter jedoch in kleine mit Wasser gefüllte Gefässe eingeschlossen, so sterben sie, ohne ihre Stärke zu verlieren, ebenso, wie in ausgekochtem und mit Quecksilber abgesperrten Wasser, oder in sauerstofffreien indifferenten Gasen.

Bei der Bildung autochthoner Stärke durch assimilationsfähige Blätter kommen vor Allem zwei Factoren in Betracht: das zu verwendende Rohmaterial (Kohlensäure und Wasser), und die zur Zerlegung nothwendige Kraft (Licht und Wärme). Bei der vorliegenden Arbeit wurde auf das Wärmeoptimum für die Kohlensäure-Zerlegungsfähigkeit meiner Versuchspflanze keine Rücksicht genommen. Die Versuche wurden alle bei einer Temperatur gemacht, bei welcher der gedachte Process zweifellos vor sich geht.

Für das Lichtminimum, welches zur Zerlegung der Kohlensäure nothwendig ist, haben wir kein anderes Maass, als den Eintritt des Processes selbst. Bringt man ein grünes Blatt mit einer Phosphorkugel in reines, mit Quecksilber abgesperrtes Wasserstoffgas, so erfolgt in der Nähe eines Fensters alsbald Rauchbildung, während dies einige Schritte davon entfernt, bei gleichzeitiger Volumvergrösserung in Folge von Kohlensäureentbindung, nicht der Fall ist. Unser Auge hat für diese Differenz der Lichtintensität kein sicheres Unterscheidungsvermögen.

Die Energie des Processes der Kohlensäurezerlegung schwankt bekanntlich mit dem Grade der Lichtstärke, und es ist kaum zweifelhaft, dass innerhalb gewisser Grenzen die Zerlegung der Kohlensäure durch ein bestimmtes assimilationsfähiges Organ mit der dieselbe bedingenden Lichtintensität in einem gewissen Verhältnisse parallel läuft. Ob mit zunehmender Lichtstärke (aber bei günstiger Temperatur)

Unterschied zeigte sich aber in der Reichlichkeit der Wurzelbildung. Es ergiebt sich hieraus, dass die Primordialblätter der Feuerbohnen, im Gegensatze zu deren Samen, relativ reicher sind an organischen als an anorganischen Nährstoffen. (Boehm, über den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. 71. 1875.)

dem in Rede stehenden Processe endlich eine Grenze gesetzt würde, müssen wir dahin gestellt sein lassen. In directem Sonnenlichte, unserer intensivsten Lichtquelle, erfolgt der Process bekanntlich viel lebhafter als in vollem zerstreuten Tageslichte. Das Erblassen gewisser grüner Organe im Sonnenlichte hat, wo wir die Erscheinung genauer kennen, mit der Kohlensäurezersetzung, direct wenigstens, nichts zu schaffen, sondern ist durch die von mir (bei den Crassulaceen) entdeckte Lageveränderung der Chlorophyllkörner bedingt. Die Ursache des langsamen und unvollständigen Ergrünens der Blätter von Keimpflanzen der Feuerbohne etc. in directem Sonnenlichte ist, wofür auch die verkrüppelte Form solcher Blätter spricht, meines Erachtens durch Störung anderer Processe in den lebenden Zellen bedingt. Das Erblassen von grünen lebenden Blättern und die Entfärbung von todtem Chlorophyll unter Sauerstoffaufnahme im Sonnenlichte sind, obwohl äusserlich analog, in ihrem Wesen wahrscheinlich noch indifferentere Erscheinungen als die Kohlensäureausscheidung eines lebenden und eines sich zersetzenden Organismus. Dass aber durch Licht von einer gewissen übergrossen Intensität lebendes Chlorophyll primär getödtet und dann zerstört würde, wäre wohl eine nach dem heutigen Stande der Wissenschaft zulässige Hypothese, für die aber bisher auch nicht die Spur eines Beweises beigebracht werden kann. — Bei der Beantwortung von Fragen über physiologische Lichtwirkung ist es ein wesentliches Erforderniss, dass die Lichtstärke während der ganzen Versuchsdauer eine wenigstens annähernd constante und vergleichbare Grösse sei. Dies ist nur bei dem directen Sonnenlichte, welches unter einem bestimmten Winkel einfällt, der Fall.

Dem Gesagten zufolge ist es klar, dass Versuche zur Entscheidung der Frage, innerhalb welches kürzesten Zeitraumes die Bildung autochthoner Stärke möglich ist, gleich denen über den Transport von Stärke aus dem Stamme in die Chlorophyllkörner, nur im directen Sonnenlichte gemacht werden können.

Die Muttersubstanz, aus welcher theilweise alle organischen Körper in der Natur durch Vermittelung von grünen Pflanzen gebildet werden, ist bekanntlich die Kohlensäure, deren Quantität in der atmosphärischen Luft eine relativ geringe ist.

Um die Vegetationserscheinungen in der freien Natur zu verstehen, müssen wir selbstverständlich die Schnelligkeit der Kohlensäure-Assimilation durch grüne Pflanzen studiren, welche in natürlichen Verhältnissen leben. Obwohl wir nun wissen, dass gerade die Menge von Kohlensäure, welche in der atmosphärischen Luft vorhanden ist, für den dauernden Bestand unserer Vegetation die zuträglichste ist, so folgt daraus doch gar nicht, dass bei Gegenwart einer grösseren Menge dieses Gases die Bildung organischer Substanz und speciell der Stärke durch Vermittelung des Chlorophylls nicht schneller erfolgen würde. Erst wenn wir den Verlauf eines organischen Processes unter den günstigsten, wenn auch künstlich hergestellten Bedingungen kennen, können wir die Vorgänge in der freien Natur mit Umsicht u. Verständniss beurtheilen; wir dürfen dabei nur nicht ausser Acht lassen, dass sich im complicirten Zellenleben sehr mannigfache Processe abspielen und dass Bedingungen, welche eine, wenn auch noch so wichtige Function fördern, unter Umständen die Existenz des Organismus gefährden können. Das Gesagte gilt insbesonders bezüglich der in einer bestimmten (künstlich hergestellten) Atmosphäre enthaltenen Quantität jenes Gases, aus welchem die grüne Vegetation die Hauptmasse ihres Leibes aufbaut.

Dass die Menge der Kohlensäure, welche einer im Freien wachsenden Pflanze geboten wird, nicht unter allen Verhältnissen die gleiche ist, sondern in hohem Grade von deren Standorte abhängt, dürfte wohl ohnehin kaum bezweifelt werden u. ergiebt sich auch aus Folgendem. Es wurden an einem völlig windstillen und fast wolkenfreien Tage (29. August 1874) durch zwei Röhren mit Barytwasser, von denen die eine in Mitte einer Hecke aus Ligustrum, die andere aber 20 Schritte davon entfernt auf freiem Felde aufgestellt war, von 10—2 Uhr je 20 Lit. Luft gesogen. Während

die Flüssigkeit in der ersten Röhre nur schwach getrübt war, hatte sich in der zweiten ein starker weisser Niederschlag gebildet. Es ist ferner bekannt, dass die Knollenbildung von Kartoffelpflanzen in einem vorzüglich geeigneten Boden und bei hinreichender Beleuchtung, aber sehr windstiller Lage, eine wenig reichliche ist. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. Andererseits ist es zweifellos, dass die Ueppigkeit von Culturen in gedeckten Mistbeeten, theilweise wenigstens, durch den reichen Kohlensäuregehalt der Luft bedingt wird. Dass jedoch eine übergrosse Menge von Kohlensäure der Vegetation schädlich ist, hat schon SAUSSURE gewusst. Bei meinen Versuchen* wurde das Ergrünen vergeilter junger Kresspflanzen schon durch wenige Kohlensäure-Procente in der betreffenden Atmosphäre sichtlich beeinträchtigt. GODLEWSKI** hingegen hat nachgewiesen, dass die Sauerstoffausscheidung am ausgiebigsten erfolgt, wenn die Atmosphäre der Versuchspflanzen 5—10 p. c. Kohlensäure enthält.***

Da die grösste Menge der von den Pflanzen zersetzten Kohlensäure zur Bildung des festen Zellwandgerüstes verwendet wird, so muss der Kohlenstoff der zerlegten Kohlensäure bei jenen Pflanzen, deren grüne Organe, nach geeigneter Vorbehandlung, mit Jod violet werden (und diese bilden die grosse Ueberzahl), in den Chlorophyllkörnern als Stärke erscheinen. Es wird demnach autochthone Stärkebildung schneller in einer Atmosphäre erfolgen, welcher eine gewisse Menge Kohlensäure beigemischt wurde, als in gewöhnlicher Luft.

Auf Grundlage aller dieser Erwägungen habe ich in den Sommermonaten der zwei letzten Jahre eine grosse Reihe von Versuchen über autochthone Stärkebildung, und zwar in der Regel im directen Sonnenlichte gemacht. Ich bediente mich hierzu tubulirter, 30 Cmtr. hoher und 20 Cmtr. weiter Glascylinder, unter welchen die Versuchsobjecte auf 22 Cmtr. weite und 2 Cmtr. tiefe Tassen gestellt wurden. Die Tubuli der Glasglocken wurden mit durchbohrten Kautschukstöpseln, in deren Oeffnungen ein kurzes Glasrohr steckte, verschlossen, die Apparate unter dem oben beschriebenen Segeltuchzelte der Reihe nach aufgestellt und die Tassen mit Wasser voll gefüllt. Dann wurde durch das Glasrohr im Stöpsel mittels eines Kautschukschlauches in jede Glocke so viel Kohlensäure eingeleitet, bis das Wasser aus dem Glockenraume vollständig verdrängt war, und nach der Entfernung des Schlauches das Glasrohr mit einer Kautschukkappe verschlossen. Die Kohlensäure bereitete ich mir Anfangs mittels Salzsäure aus Marmor. Da es jedoch schwierig und umständlich ist, das so bereitete Gas von den letzten Spuren mitgerissener Dämpfe von Salzsäure zu befreien, so verwendete ich zur Darstellung desselben später Magnesit und mässig concentrirte Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke wurden gegen 50 Cmtr. lange und 3—4 Cmtr. weite Glasröhren an einem Ende zugeschmolzen, mit wallnussgrossen Stücken von Magnesit gefüllt und dann das offene Ende in einen Tubulus ausgezogen. Das entbundene Gas wurde mittels einer Woulf'schen Flasche in Wasser gewaschen und die Lebhaftigkeit der Entwickelung desselben durch Erwärmen der Röhre oder Einsenken derselben in kaltes Wasser regulirt.

Bei den ersten Versuchen (im Sommer 1874), welche ich mit beiläufig drei Wochen alten Keimpflanzen der Feuerbohne, die entweder im Halbdunkel, oder frei im vollen Tageslichte gezogen wurden, gemacht habe, konnte ich in den ursprüng-

---

*BOEHM, über den Einfluss der Kohlensäure auf das Ergrünen und Wachsthum der Pflanzen. Sitzb. d. kais. Akad. d. W. in Wien. 68. 171.

**GODLEWSKI, Abhängigkeit der Sauerstoffausscheidung der Blätter von dem Kohlensäuregehalte der Luft. Arbeiten des bot. Instit. in Würzburg. 343—371. 1872.

***Dass die derartigen Versuche von GODLEWSKI (Flora 1873. 378—384) mit Keimpflanzen von Raphanus zu keiner Schlussfolgerung über autochthone Stärkebildung berechtigen, da sich in den Cotylen des Rettigs auch im Dunkeln aus dem vorhandenen Oele Stärke bildet, habe ich in meiner Abhandlung: „Ueber Stärkebildung in den Keimblättern der Kresse etc." nachgewiesen.

lich stärkefreien oder durch Lichtabschluss entstärkten Blättern schon bisweilen nach einer nur drei Minuten währenden Insolation zweifellose Spuren von Stärke nachweisen. Nach einer Versuchsdauer von 15 Minuten färbten sich die Blätter mit Jod in der Regel recht deutlich violet. Ich hielt diese Stärke für ein ursprüngliches Assimilationsproduct der Kohlensäure. Erst im Beginne des verflossenen Sommers wurde mir klar, dass dieselbe theilweise jedenfalls aus dem Stengel meiner Versuchspflanzen in die Chlorophyllkörner eingewandert sei. Während der Monate Juli, August und September habe ich fast jeden Tag mit wolkenlosem Himmel benutzt zu Versuchen mit abgeschnittenen stärkefreien Blättern, welche mit ihren Stielen in Wasser getaucht wurden. Da dieselben nach einer halbstündigen Insolation ausnahmslos Stärke enthielten, so beschränkte ich bei den weiteren Versuchsreihen die Insolationsdauer auf 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten.

Zur stricten Beantwortung unserer Frage wäre es vor Allem wichtig, im Besitze einer Methode zu sein, welche es ermöglichen würde, selbst die geringsten Spuren von Stärke nachzuweisen. Obwohl das von mir angegebene und von Sachs verbesserte Verfahren ein im Allgemeinen gewiss recht brauchbares ist, so wird es doch mittels desselben in einzelnen Fällen ausserordentlich schwer, vorurtheilsfrei zu entscheiden, ob die Farbe eines unter dem Mikroskope betrachteten Blattstückchens durch die Gegenwart von Jodstärke mitbedingt sei oder nicht. Zweitägige Maceration der Blätter in ziemlich conc. Kalilauge ist, um alles Protoplasma zu zerstören, vor Allem unerlässlich. Zweckdienlich ist es auch, die Färbung eines zweifellos stärkefreien Blattes mit dem Versuchsobjecte zu vergleichen. — Die kürzeste Frist, innerhalb welcher ich die Bildung autochthoner Stärke in abgeschnittenen stärkefreien Blättern nachweisen konnte, betrug 10 Minuten. Nach einer viertelstündigen Insolation wurden manche Blätter mit Jod schon recht deutlich violet, während andere bei ganz gleicher Behandlung noch keine (mikroskopisch nachweisbare) Stärke gebildet hatten. Es macht sich also auch hier die Individualität der Versuchsobjecte in hohem Grade geltend.

Zwischen Blättern von Pflanzen, welche im Halbdunkel, und solchen, die im vollen Tageslichte gezogen und dann während zweier Tage im Halbdunkel entstärkt wurden, konnte ich bezüglich der Schnelligkeit autochthoner Stärkebildung keinen Unterschied nachweisen.

Um dem allfälligen Einwande zu begegnen, dass in stärkefreien Blättern, wie ich zu meinen Versuchen verwendete, irgend eine Substanz vorhanden sei, welche in vollem Tages- oder im Sonnenlichte als Stärke niedergeschlagen werde, wurden entsprechende Versuche auch in kohlensäurefreier Luft gemacht, aber, wie es vorauszusehen war, mit negativem Resultate.

Bei Versuchen mit abgeschnittenen Blättern im Freien hängt die Schnelligkeit der Stärkebildung in hohem Grade von der Luftbewegung ab. So enthielten Blätter, welche in einem offenen Glascylinder während acht Stunden insolirt wurden, noch keine Spur von Stärke, während andere, die gleichzeitig auf eine Gartenmauer gestellt worden waren, schon nach dreiviertelstündiger Insolation mit Jod schwach violet gefärbt wurden.

Die Thatsache, dass von und in den Chlorophyllkörnern der Feuerbohne häufig innerhalb eines Zeitraumes von nur 10 Minuten unter günstigen Bedingungen nachweisbare Mengen von Stärke gebildet werden können, ist gewiss eine recht interessante, darf uns aber, wie dies seiner Zeit bereits von Kraus betont wurde, in Anbetracht der grossen Menge organischer Substanz, welche von manchen, gerade nicht überreich beblätterten Pflanzen während einer Vegetationsperiode gebildet wird, nicht besonders überraschen. Und wenn wir erwägen, dass die Anzahl der in den Chlorophyllkörnern gebildeten Stärkemoleküle eine sehr beträchtliche sein muss, ehe wir dieselben für unser Auge sichtbar machen können, und weiter bedenken, dass Blätter,

welche mit Jod ganz dunkel violet gefärbt werden, bei einer Temperatur, die jener entspricht, bei welcher die Versuche in directem Sonnenlichte gemacht wurden, bei Lichtabschluss oder im Halbdunkel schon längstens innerhalb 24 Stunden völlig entstärkt sind, und dass die Versuchsobjecte stärkefreie, also sehr stärkebedürftige Blätter sind, von denen ein Theil, oder bei Beginn des Versuches vielleicht alle so eben gebildete Stärke wieder verbraucht wird, so müssen wir zur Ueberzeugung kommen, dass zur Bildung von Stärke aus Kohlensäure ein viel kürzerer Zeitraum als 10 Minuten erforderlich ist. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass der Kohlenstoff der von chlorophyllhaltigen Zellen zerlegten Kohlensäure sich mit Wasser unmittelbar zu Stärke verbindet, dass also aus je 6 Molekülen zersetzter Kohlensäure unter Addition von 5 Molekülen Wasser unmittelbar ein Molekül Stärke gebildet wird. Diese Hypothese erscheint den Meisten wohl gar zu einfach. Darauf aber möchte ich erwiedern, dass ihrer Annahme keine principiellen Bedenken entgegen stehen, und dass die uns so räthselhafte Assimilation der Kohlensäure durch Vermittelung des lebenden Chlorophylls in Folge der Supposition complicirter Vorgänge nicht verständlicher wird. Und wenn es auch gelänge, in unseren Laboratorien aus Kohlensäure etc. Stärke zu erzeugen, so würde dasselbe sehr wahrscheinlich auf ganz anderen Wegen geschehen, als in der geheimnissvoll waltenden Zelle.

Die frühere Ansicht, dass auch grüne Pflanzen, ähnlich den Saprophyten, die kohlenstoffhaltigen Bestandtheile ihres Leibes aus sogen. Humussubstanzen aufbauen, erscheint bei einiger Ueberlegung nicht nur schon a priori völlig unzulässig, sondern ist durch zahlreiche Versuche so schlagend widerlegt, dass man fast Anstand nehmen muss, sei es auch nur nebenher, auf die Frage über die Aufnahme organischer Substanzen durch grüne, im Boden wurzelnde Gewächse überhaupt zurückzukommen. Und doch ist die Sache, wie ich glauben möchte, nicht ganz so einfach und klar. Die meisten, oder doch viele chlorophyllfreie Pflanzen sind von den ihnen systematisch nahestehenden chlorophyllhaltigen in ihrer Organisation nicht wesentlich verschieden, so dass man von vornherein absolut nicht begreifen kann, warum letztere, wenn sie sich auch aus anorganischen Stoffen aufbauen können, unter Umständen nicht auch mittels der Wurzeln organische Verbindungen aus dem Boden aufnehmen sollten.

In gewissem Sinne leben ja alle chlorophyllfreien Organe einer grün beblätterten Pflanze parasitisch von den in den Chlorophyllkörnern assimilirten Stoffen; die Moosfrucht und viele Embryonen stehen mit der Bezugsquelle ihrer Nahrung nur in einem lockeren Verbande. Und doch ist es mir auf keine Weise gelungen, vergeilte Keimpflanzen der Bohne nach Entfernung der Cotylen und nach Aufbrauch der bereits in den Stengel übergeführten Reservestoffe durch Verabreichung von Zucker-, Stärkelösung etc. zu weiterem Wachsthume zu veranlassen.* Keimpflanzen der Bohne können ihren Kohlenstoffbedarf nur durch Zerlegung von Kohlensäure decken. Diese Kohlensäure wird bei allen Landpflanzen sicher zum grössten Theile und bei Wasserculturen wohl ausschliesslich durch die Blätter aus der atmosphärischen Luft aufgenommen. Es ist aber kaum zu bezweifeln und wird auch allgemein angenommen,

---

*Van Tieghem will gefunden haben, dass bei sich entwickelnden Embryonen von Mirabilis Jalappa das Sameneiweiss „durch einen Brei ersetzt werden kann, welcher von seiner eigenen Substanz gebildet ist, oder durch eine Paste eines fremden Eiweisskörpers von analoger chemischer Beschaffenheit, oder auch, wenn schon in geringerem Grade, durch einen Brei, der nur den vorherrschenden wesentlichen Bestandtheil allein enthält, d. h. durch einen Stärkebrei, dessen Wirkung man verbessert, wenn man ihm salpetersaure oder phosphorsaure Mineralsubstanzen zusetzt.“ (Ann. des Scienc. nat. Botanique. Ser. V. t. 27. 205; Naturforscher 1878. 365.) Bei Wiederholung der Versuche unter Berücksichtigung aller Umstände dürfte sich van Tieghem wohl überzeugen, dass er sich geirrt hat.

dass eine gewisse Menge des genannten Gases mit der Bodenflüssigkeit auch durch die Wurzeln den assimilirenden Organen zugeführt wird. Das Interesse des Physiologen und des Landwirthes gipfelt jedoch in der experimentellen Lösung der Frage: Ob die Menge der von den Wurzeln aufgenommenen Kohlensäure auch eine irgendwie ausgiebige, oder doch wenigstens nachweisbare Kohlenstoffquelle für grüne Pflanzen werden kann. Beweiskräftige directe Versuche hierüber sind meines Wissens bisher nicht gemacht worden.* Solche Versuche müssen meines Erachtens dahin gerichtet sein, bei Ausschluss der Kolensäurezufuhr durch die Blätter, in den Chlorophyllkörnern völlig stärkefreier Pflanzen entweder die durch die Wurzeln aufgenommene Kohlensäure als Stärke nachzuweisen, oder vergleichend festzustellen, ob Pflanzen, welche in einem kohlensäurehaltigen Boden gezogen wurden, besser gedeihen, d. h. ein grösseres Trockengewicht erreichen, als solche, welche dieses Gas auf dem genannten Wege nicht beziehen können.

Von dieser Ansicht geleitet zog ich in den Sommermonaten 1874 und 1875 zu wiederholten Malen aus gleich schweren Samen der Feuerbohne Keimpflanzen theils in mit Nährstofflösung feucht gehaltenem Quarzsande, theils in humusreicher Gartenerde, und zwar:

1. Im Halbdunkel bis zur völligen Verschrumpfung der Cotylen. Die 20—24 Tage alten Pflanzen kamen entweder unversehrt oder nach Entfernung des Stengels von der Basis des zweiten Internodiums an im vollen zerstreuten Tageslichte unter Glasglocken über Kalilauge. In den Primordialblättern trat in keinem Falle und zu keiner Zeit Stärke auf, und die im Sande gezogenen Pflanzen starben nicht früher als die in Humus cultivirten.
2. Im vollen Tageslichte unter mit Kalilauge abgesperrten Glasglocken. Auch hier war in der Entwickelung und Lebensdauer zwischen den in Nährstofflösung u. in Humus gezogenen Pflanzen nicht der geringste Unterschied wahrnehmbar.

Diese Versuchsresultate nöthigen zur Annahme, dass durch die Wurzeln der Feuerbohne nicht nur nichts von organischen Kohlenstoffverbindungen, sondern auch keine Kohlensäure aufgenommen wird. Die Kohlensäure der Luft reicht völlig aus, um auch die unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr raschwüchsigen Pflanzen durch Vermittelung der Blätter mit dem zu ihrem Aufbaue nöthigen Kohlenstoffe zu versehen.

Die Resultate dieser Arbeit in der Form, wie sie der Vf. zusammenfasst, sind schon früher (S. 109) mitgetheilt worden. (Wien. Sitzungsb. **73**; vom Vf. mitgeth.)

---

*In seiner Anatomie und Physiologie der Pflanzen schreibt UNGER 337: „die Frage kann nur die sein, ob jene Assimilation sich ausschliesslich auf die durch die Blätter aufgenommene Kohlens. beschränkt, oder ob sich hieran auch die mittels der Wurzeln den Blättern zugeführte Kohlensäure betheiligte. Da die Menge der in der Luft vorhandenen Kohlensäure so ausserordentlich klein ist, dass die in kurzer Zeit oft sehr zunehmende Pflanzensubstanz unmöglich von dieser kleinen Quantität abgeleitet werden kann, so steht zu vermuthen, dass der Kohlenstoff ebenso durch die Wurzeln als durch die Blätter in die Pflanze gelange." Nach UNGER's Berechnung hätte bei dem bekannten Versuche BOUSSINGAULT's ein 20-blättriger Zweig der Weinrebe während 6 Monaten nur 3,3838 Grm. Kohlenstoff assimilirt. „Es geht daraus hervor, dass noch eine andere Quelle von Kohlenstoff existiren müsse, welche der Pflanze den während ihrer Vegetation nöthigen Kohlenstoff darzureichen im Stande ist." l. c. 338. Aus der Gewichtszunahme, welche fünf junge Bäume während eines vollen Jahres in guter Ackererde erfahren hatten, ergab sich nach UNGER: „dass im günstigsten Falle der durch die Blätter erlangte Kohlenstoff den vierten, in den übrigen Fällen den zwölften, fünfzehnten, ja sogar nur den achtzehnten Theil des gesammten Kohlenstoffgewinnes betrug."

Kleine Mittheilungen.

Verwendung von Vanadium in der Photographie. James Gibbon macht hierüber in den Chem. News folgende Mittheilungen: Ein Blatt Papier, durch eine Lösung von Vanadiumsalz gezogen und dem Sonnenlichte ausgesetzt, giebt, mit Uransalzen behandelt, ein deutliches Bild. Ebenso giebt eine Mischung von Vanadium- und Silbersalz, bei gleicher Behandlung, mit Eisenvitriol eine klare Zeichnung. Kalidivanadat in Verbindung mit organischem Stoffe wird unter Einwirkung des Sonnenlichtes grün und dann blau. Diese, sowie andere Experimente zeigen, dass nur die Seltenheit dieses Metalles die Verwendung desselben zu photographischen Zwecken unmöglich macht.

Da neuerlich das Vanadium auch praktische Anwendung in der Färberei gefunden hat, so steht zu erwarten, dass sich mit der gesteigerten Benutzung dieses Elementes auch seine Darstellung mehren und dadurch der zur Zeit noch sehr hohe Preis sinken werde. In der Voraussetzung, dass letzteres bald geschehe, ist es wohl an der Zeit, daran zu erinnern, dass die Vanadinsalze giftig seien, mithin ihre Aufbewahrung, Darstellung und Verwerthung Vorsicht, oder doch wenigstens das Bewusstsein, ein giftiges Material vor sich zu haben, erfordert. Vanadinsalze sind active Gifte. Pristley Platt in Manchester, welcher an Thieren experimentirte, fand, dass die Vanadinsalze sowohl locale als allgemeine paralytische Erscheinungen der motorischen Nerven hervorriefen. Es traten Krämpfe, erniedrigte Temperatur des Körpers, intermittirende Athmung, schwacher Puls auf. Der Gegenstand verdient jedenfalls weitere Untersuchungen. Als Gegengift wäre gelbes Blutlaugensalz zu versuchen, welches mit Vanadinsäure in sauren Lösungen einen in Säuren nicht löslichen Niederschlag giebt; in alkalischen Lösungen der Vanadinsäure entsteht durch Blutlaugensalz ein gelber Niederschlag. Ferner wären gerbstoffhaltige Mittel angezeigt. In Lösungen der Vanadinsäure in Säuren, welche jedoch überschüssige Säure enthalten, entsteht durch Galläpfeltinctur ein blauschwarzer Niederschlag. (Ind.-Bl. 13. 198.)

Neuere Funde von Erzen und erdigen Mineralien; von X. Landerer. In den letzten Jahren wurden durch die in Griechenland aufgetauchte Oryktomanie so viel Chrom-, Mangan- und Bleierz, die alle silberhaltig sind, aufgefunden, um alle Chromfabriken mit Chromeisensteinen und alle Bleichereien mit Manganerzen versorgen zu können. Was nun die Chromerze anbelangt, so finden sich solche mit Chromgrün oberflächlich überzogen auf der Insel Euböa. Dieses selten vorkommende Mineral wurde *Prassochrom* genannt. Andere Stücke sind mit einem sehr schön pfirsichblüthrothen Ueberzuge bedeckt und dieses Mineral wurde mit *Rhodochrom* bezeichnet, ein anderes dem Prassochrom ähnliches ist ein *Hydrochrom-Silicat*. Es finden sich Chromeisensteine, die einen Gehalt von 32—48 p. c. Chromoxyd enthalten. Der Centner solcher Erze könnte für 4—5 Drachmen angekauft werden und Manganerze mit einem Gehalte von 90—95 p. c. die Tonne mit 100 Francs. Durch diese aufgetauchte Oryktomanie wurden gegen 50 Kohlenlager aufgefunden, die einen Kohlengehalt von 62—75 p. c. haben und sich namentlich wegen fehlenden Schwefels zu allen industriellen Zwecken nutzbar zeigen. Wenn die Regierung hundert Tausende von Drachmen für Berguntersuchungen bestimmt hätte, so würde nicht der zehnte Theil dieser durch die Oryktomanie aufgefundenen Mineralien entdeckt worden sein. In den Laurischen Bergrevieren ist Galmei entdeckt, der nach Frankreich ausgeführt wird, auf der Insel Chios Antimonerze, die sehr silberhaltig sind und nach England verführt werden. Ein neues Mineral, das sich ebenfalls in Laurium fand, ist arsensaures Nickeloxyd in schönen glasgrünen Krystallen, das früher unbekannt war. Von den industriell nützlichen Mineralien, die aus Griechenland zu den billigsten Preisen zu beziehen wären, sind noch anzuführen: Schwerspath zur Bereitung von Barytsalzen und Blanc fixe, von der Insel Mykone, Gyps von der Insel Mylos-Kassos (Türkei), Cimolische Erde, Seifen-Walker-Thon von der Insel Cimalos, Vulkanische Erde aus Mylos (Santorin) zu Wasserbauten, Bimsstein zu architektonischen Zwecken, Serpentine, Lithographische Steine, Meerschaum aus Theben und Achmet Aga aus Euböa, schneeweisse Thonerde für Fayencefabriken. Mit dem schönsten weissen Marmor könnte Griechenland ganz Deutschland versehen. Dem Pentelischen und Parischen Marmor verdankt das alte Hellas seinen Glanz, seine Bewunderung; derselbe Pentelische Marmor dient auch heut zu Tage zur Zierde und zieht die Bewunderung der Fremden auf sich durch die grossartigen Bauten der Universität und der Akademie und hunderte anderer Neubauten aus demselben. Namentlich ist derselbe auch zu Grabmonumenten benutzt, welche der neuen Stadt der Minerva zur grössten Zierde gereichen. (B.- und Hüttenm.-Z. 35. 190.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 32. **Chemisches Central-Blatt.** 9. August 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kurze übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der Stahlbereitung, von Herrmann. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Gieseler, Einfacher Apparat zur *Messung kleiner Zeiträume* mit Anwendung auf die Bestimmung der Fallzeit eines freifallenden Körpers. (Pogg. Ann. **158**. 171.)

F. W. Sonreck, Ueber die Schwingungserregung und die *Bewegung der Luftsäule* in offenen und gedeckten Pfeifen. (Pogg. Ann. **158**. 129.)

Terreil, Ueber das *Dulong-Petit'sche Gesetz*. Forts. von S. 465. *Chemische spec. Wärmen der einfachen Körper.* — I. Einfache Körper, deren chemisches Aequivalent 2 Vol. Dampf entspricht, wie Wasser (sogen. *einatomige Körper*). Die chem. spec. Wärme des Dampfes dieser einfachen Körper wird durch die Formel $c = \frac{C_H}{E}$ gegeben. Die chem. spec. Wärme derselben einfachen Körper, indem sie den Gaszustand verlieren, wird durch Verdoppelung dieses Productes erhalten: $c = \frac{C_H}{E}2$. — II. Einfache Körper, deren chem. Aequivalent nur 1 Vol. Dampf entspricht, wie Wasserstoff (sogen. *zweiatomige Körper*). Die chem. spec. Wärme dieser Elemente im Gaszustande erhält man, indem man das obige Product durch 2 dividirt: $c = \frac{C_H}{2E}$. Für den Moment, in welchem solche Elemente den Gaszustand verlieren, ist dann die spec. Wärme wiederum $c = \frac{C_H}{E}$.

Die chem. spec. Wärme aller zusammengesetzten Körper im Gaszustande ist durch die allgemeine Formel $c = \frac{C_H}{E}n$ gegeben. Hier ist n der Factor, durch welchen die Gasvol., die bei der Verbindung Contractionen erfahren haben, wieder zu ihrem ursprünglichen Vol. gebracht werden. Da die spec. Wärmen den Contractionen proportional sind, so ist n wie diese veränderlich und folgende sind seine Werthe: $n = 1$ für Verbindungen, welche aus gleichen Gasvolumen ohne Condensation entstehen; $n = 1{,}5$ für Verbindungen, deren chemisches Aeq. 2 Vol. Dampf entspricht und die durch Condensation von 3 Vol. entstehen; $n = 2$ für solche, deren chem. Aeq. gleich 4 Vol. Dampf ist oder in denen 4 Vol. zu 2 Vol. condensirt sind; $n = 3$ für Verbindungen, in welchen 6 Vol. Dampf auf 4 condensirt sind; $n = 4$ für Verbindungen, in welche 8 Vol. Dampf eintreten; $n = 6$ für Verbindungen, in welchen 12 Vol. auf 8 condensirt sind etc. Diese Werthe von n stimmen mit dem Gesetze der Contraction überein. Die Bestimmung des Werthes von n bietet in vielen Fällen ein Interesse dar, besonders wenn man sich Rechenschaft geben will von der Art der Condensation in Körpern, welche nicht in den gasförmigen Zustand gebracht werden können. Dieser Werth kann aus der durch das Experiment gefundenen spec. Wärme durch folgende beide Formeln berechnet werden, in welchen $C_H = 3$ ist:

$$n = \frac{c'E'}{C_H}$$ für die Körper im Gaszustande,

$$n = \frac{c'E'}{2C_H}$$ für die Körper, indem sie den Gaszustand verlieren.

Hiernach kann das Gesetz von Dulong und Petit, von chemischem Gesichtspunkte aus betrachtet, in folgender Weise ausgedrückt werden: 1. Das Product der spec. Wärme in das chemische Aequivalent ist eine Constante, unter der Bedingung, dass alle Körper unter gleichen Gasvolumen und vor jeder Condensation genommen werden. 2. Die spec. Wärme der einfachen Körper, genommen unter demselben Volumen im Gaszustande, ist umgekehrt proportional ihrem chemischen Aequivalente. 3. Die spec. Wärme der zusammengesetzten Körper, unter demselben Volumen und im Gaszustande genommen, ist umgekehrt proportional ihrem chemischen Aequivalente und proportional der Condensation der Gasvolumen der einfachen Körper, welche diese im Augenblicke der Verbindung erleiden. 4. Die einfachen oder zusammengesetzten Körper, welche ihren Gaszustand verloren haben, besitzen eine spec. Wärme, welche doppelt so gross ist als die, welche sie im Gaszustande haben, was im Einklange mit dem in der vorigen Mittheilung des Vfs. formulirten Condensationsgesetze steht. (C. r. **82**. 1376.)

A. Christiani, Ueber *irreciproke Leitung elektrischer Ströme.* (Pogg. Ann. **158**. 163.)

H. Helmholtz, Versuche über die im ungeschlossenen Kreise durch Bewegung *inducirten elektromotorischen Kräfte.* (Pogg. Ann. **158**. 87.)

F. Zöllner, Zur Widerlegung des *elementaren Potentialgesetzes* von Helmholtz durch elektrodynamische Versuche mit geschlossenen Strömen. (Pogg. Ann. **158**. 106.)

E. Edlund, Bemerkungen über die *galvanische Ausdehnung.* (Pogg. Ann. **158**. 148.)

W. v. Bezold, Ueber die *Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben.* (Pogg. Ann. **158**. 165.)

2. Allgemeine Chemie.

D. Gernez, Ueber die Bestimmung des *Erstarrungspunktes der Flüssigkeiten.* Um die bekannten Fehlerquellen zu vermeiden, welche bei dieser Art von Bestimmungen auftreten, verfährt Vf. folgendermaassen. Man bringt in eine Glasröhre von 3 Cmtr. Durchmesser, die an ihrem unteren Ende geschlossen ist, so viel von dem zu untersuchenden festen Körper, dass derselbe im geschmolzenen Zustande eine Schicht von 5—6 Cmtr. Höhe ausmacht, und stellt in der Axe des Gefässes ein Thermometer mit sehr kleiner Kugel auf, so dass die Masse derselben keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die umgebende Flüssigkeit ausüben kann. Die Befestigung des Thermometers geschieht durch einen Kork, so dass die Kugel um einige Millimeter vom Boden der Röhre absteht. Dann bringt man den Körper zum Schmelzen, indem man die Röhre in ein Wasser- oder Paraffinbad taucht, welches vorher um einige Grade höher erwärmt worden ist, als der angenommene Schmelzpunkt beträgt. Nachdem die Schmelzung vollendet ist, wird die Röhre in ein anderes Bad gebracht, dessen Temperatur einige Grade niedriger ist als die gesuchte Temperatur, und hierin bleibt der Apparat so lange, bis das innere Thermometer mit dem äusseren des Bades übereinstimmt. Man beschleunigt die Ausgleichung der Temperatur, indem man die Röhre um ihre Axe dreht. Der Körper befindet sich nun im Zustande einer geringen Ueberschmelzung und um ihn zum Erstarren zu bringen, wirft man durch ein zweites im Korke angebrachtes Loch eine feine Glasnadel, deren Ende mit einer ganz kleinen Menge der zu untersuchenden Substanz bedeckt ist. Man beschleunigt die Erstarrung noch durch Drehen des Thermometers um seine Axe. Das Thermometer steigt in Folge dessen ein wenig und erreicht ein Maximum, welches bestimmt nicht höher ist, wohl aber niedriger sein kann als der wahre Schmelzpunkt. Man wiederholt nun den Versuch abermals, aber mit dem Unterschiede, dass man die Temperatur des umgebenden Bades jetzt so hoch nimmt, als das beobachtete Temperaturmaximum war. Man findet jetzt einen etwas höheren Erstarrungspunkt. Wenn man dies noch ein oder zwei Mal wiederholt, gelangt man schliesslich zu der wahren Erstarrungstemperatur, bei welcher man nur noch die Correction vornimmt, welche nöthig ist, weil nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers in die geschmolzene Masse getaucht hat. (C. r. **82**. 1151.)

T. E. Thorpe, Ueber die *spec. Volumen von Flüssigkeiten.* Vf. hat die spec. Volumen folgender Verbindungen bestimmt: PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $POCl_3$, $VOCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$; ferner von Brom- und Jodchlorid, von Bromäthylen und Chlorjodäthylen. (Ber. Chem. **9**. 509.)

3. Anorganische Chemie.

D. Gernez, Bestimmung des *Erstarrungspunktes des Schwefels*. Nach der auf S. 498 angegebenen Methode hat Vf. den Erstarrungspunkt verschiedener Schwefelmodificationen bestimmt. Er fand, dass der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel, welchen man durch Erschöpfung von Schwefelblumen erhält, constant bei 114,3° erstarrt, welches auch immer die Temperatur sein mag, auf die er vorher erhitzt worden war. Eine gleiche Constanz zeigen die übrigen Varietäten nicht. Der oktaëdrische Schwefel besitzt einen höheren Erstarrungspunkt, wenn man die Schmelzung bei möglichst niedriger Temperatur, z. B. bei 121° bewirkt hat; in diesem Falle ist er gleich 117,4°. Erhitzt man aber auf 144°, so beträgt der Erstarrungspunkt 113,4° und sinkt sogar auf 112,2° herab, wenn man 5 Min. lang auf 170° erhitzt, bei welcher Temperatur der Schwefel bekanntlich anfängt dick zu werden und nach Berthelot das Maximum von unlöslichem Schwefel enthält. Geht man mit der Erhitzung über 200°, so steigt der Erstarrungspunkt auf 114,4°, welcher Werth fast genau mit dem Erstarrungspunkte des unlöslichen Schwefels übereinstimmt. Was den prismatischen Schwefel betrifft, so hängt seine Erstarrung von seinem vorhergehenden Zustande ab. Ist er aus unlöslichem Schwefel gewonnen, so verhält er sich wie dieser; wenn man ihn indess hintereinander mehrmals schmilzt und zum Erstarren bringt und dabei nicht viel über den Schmelzpunkt erhitzt, so steigt der Erstarrungspunkt um mehr als einen Grad. Wenn er aus oktaëdrischem Schwefel bereitet war, so hängt der Erstarrungspunkt ebenfalls von der Temperatur ab, bis zu welcher man diesen erhitzt hat; so z. B. wenn er aus Schwefel, der bis 170° erhitzt war und dessen Erstarrungspunkt 112,2° beträgt, dargestellt worden u. nachher bei 120—123° geschmolzen ist, so steigt die Temperatur nach jeder neuen Schmelzung, und nach mehrmaliger Wiederholung erhält man 117,4°. Der amorphe Schwefel, die Schwefelblumen und der Stangenschwefel geben Resultate, welche zwischen den beiden angegebenen äussersten Resultaten liegen. (C. r. **82**. 1152.)

Sobrero, Ueber einen *zur Alaunfabrication geeigneten Thonschiefer*. Ein solcher findet sich auf Sardinien. Derselbe besitzt eine schwarze Farbe in Folge eines Gehaltes an kohliger Substanz. Beim Rösten verliert er seine Farbe und wird roth. In diesem Zustande wird er leicht von mässig conc. Schwefelsäure angegriffen und liefert mit Wasser aufgenommen eine Lösung, welche beim Abdampfen unmittelbar Alaunkrystalle giebt. Die Mutterlauge ist noch reich an schwefelsaurem Aluminium, welches man durch Zusatz von Kalium- oder Ammoniumphosphat in die entsprechenden Alaune verwandelt. (L'Inst. 1876. 163.)

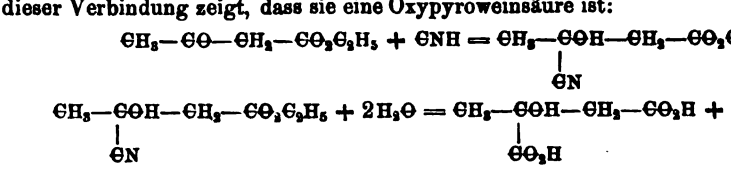
C. Méhu, *Darstellung von krystallisirtem Schwefelquecksilber* auf nassem Wege. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 423.)

H. Debray, Ueber die Gegenwart von *Selen im affinirten Silber*. Silber, wie es die Affinage liefert, mit einem Gehalte von 998—999 Tausendstel zeigt nicht selten den Fehler, dass es sich schlecht zu Legirungen verarbeiten lässt, indem diese blasig werden und nach dem Poliren eine mit vielen grauen Punkten und feinen Oeffnungen bedeckte Oberfläche zeigen. Während des Schmelzens der beiden Metalle (Silber u. Kupfer) tritt ein lebhaftes Aufschäumen ein, selbst dann, wenn man unter einer Decke von Kohlepulver arbeitet. Vf. hat gefunden, dass dies von einem Selengehalte des Silbers herrührt, und auch auf künstlichem Wege durch Schmelzen von 6,5 Kgrm. reinem Silber mit 6 Grm. Selen ein Product erhalten, welches die genannten Eigenschaften zeigt. Der Ursprung des Selens ist jedenfalls in der zur Affinage angewandten Schwefelsäure zu suchen. Schmilzt man selenhaltiges Silber mit Kupfer, wozu man in der Regel Rosettenkupfer benutzt, welches immer etwas Sauerstoff absorbirt enthält, so wirkt letzterer auf das Selen oxydirend und die entstandene selenige Säure veranlässt dann das Aufschäumen des Metalles. Dabei bildet sich Selensilber, welches die Flecken in dem Metalle verursacht. Beim Affiniren des Silbers hat man daher sehr darauf zu achten, eine von Selen völlig freie Schwefelsäure anzuwenden. (C. r. **82**. 1156.)

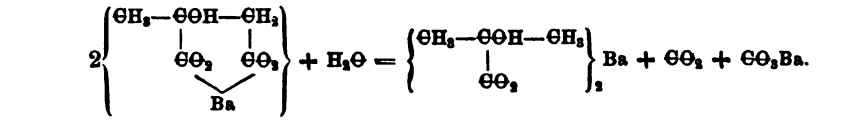
4. Organische Chemie.

E. Demarçay, Ueber die *Oxypyroweinsäure*, als Derivat des Acetylessigäthers. Der Acetylessigäther ist ein Körper von gemischter Function, indem er sich zugleich wie ein Keton und wie ein Aether verhält, was durch seine Formel $CH_3—CO—CH_2—CO_2C_2H_5$ ausgedrückt wird. Das erstere Verhalten hat Vf. benutzt, um Cyanwasserstoffsäure auf ihn zu fixiren. Hierzu wurde der Aether mit der Hälfte seines Gewichtes wasserfreier Cyanwasserstoffsäure im Wasserbade 3 Tage lang erhitzt. Nach Entfernung der überschüssigen Säure wurde das Product mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wodurch sich reichliche Mengen von Salmiak abschieden. Die Flüssigkeit gesteht darauf zu einer Masse, welche man längere Zeit im Wasserbade zur Verjagung des Chlorwasserstoffes erhitzte. Der Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, dieser abgedampft, das Product abermals in Wasser gelöst und

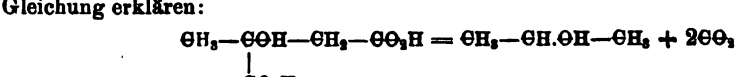
zum zweiten Male mit Aether in der gleichen Weise behandelt. So erhielt man zuletzt einen bräunlich gefärbten dicken Syrup, welcher indess durch eine angemessene Behandlung in ziemlich farblosem Zustande gewonnen werden kann. Die Art der Entstehung dieser Verbindung zeigt, dass sie eine Oxypyroweinsäure ist:



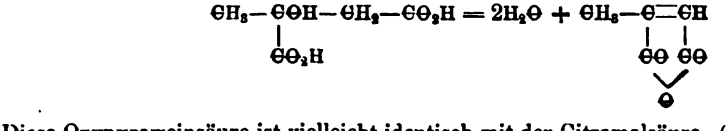
Die Säure konnte nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. Deshalb hat Vf. es für überflüssig gehalten, eine Analyse davon zu machen. Die folgenden Reactionen zeigen aber, dass die aus ihrer Bildungsweise abgeleitete Formel die richtige ist. Wenn man die Säure mit Barytwasser neutralisirt und die so erhaltene Salzlösung zum Sieden erhitzt, so tritt lebhaft Kohlensäureentwickelung ein, während sich kohlensaurer Baryt abscheidet. In der Lösung bleibt ein nicht krystallisirbares Salz, aus welchem durch Salzsäure eine in Aether lösliche und beim Abdampfen im Vacuum krystallisirende Säure abgeschieden werden kann. Diese erscheint im reinen Zustande in Form farbloser glänzender, bei 78° schmelzender, leicht sublimirender Prismen und giebt mit Zink ein Salz, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des acetonsauren Zinks zeigt; auch schmilzt bekanntlich die Acetonsäure nach Markownikoff bei 79°. Beide Säuren sind daher identisch. Diese Reaction erklärt sich leicht durch die folgende Gleichung:



Die Oxypyroweinsäure giebt beim Destilliren eine Flüssigkeit, die bei 75° zu sieden beginnt. Der Siedepunkt steigt dann rasch und bleibt längere Zeit zwischen 214 und 220° stehen, wobei die grösste Menge des Productes übergeht. Hierbei entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die zuerst übergehenden Antheile enthalten Wasser, geringe Mengen einer Säure, von der weiter unten zu sprechen ist und einen Körper, welcher Isopropylalkohol zu sein scheint. Denn mit kohlensaurem Kalium getrocknet, siedet er bei 78 bis 80°, giebt mit Phosphor und Jod ein Jodür, welches alle Eigenschaften des Isopropyljodürs zeigt, und liefert mit Chromsäuremischung Aceton, das sich leicht mit zweifachschwefligsaurem Natrium verbindet; endlich besitzt er auch den Geruch und den Geschmack des genannten Alkohols. Die Entstehung desselben würde sich durch folgende Gleichung erklären:



Das bei 210 bis 220° übergehende Product besteht der Hauptsache nach aus Citraconsäureanhydrid, gemischt mit Citraconsäureisopropyläther. Es bildet eine in Wasser unlösliche, darin untersinkende Flüssigkeit, welche sich unter Abscheidung einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten Oeles langsam darin löst. Diese Lösung enthält etwas Isopropylalkohol, welcher die Citraconsäure am Krystallisiren verhindert. Letztere wurde übrigens durch ihr Barytsalz charakterisirt und durch Salpetersäure in Mesaconsäure umgewandelt. Die Reactionsgleichung, nach welcher die Citraconsäure entsteht, ist folgende:



Diese Oxypyroweinsäure ist vielleicht identisch mit der Citramalsäure. (C. r. **82**. 1337.)

C. Bodewig, Ueber die Krystallform und die optischen Eigenschaften der *isomeren Dinitrobenzole*. (Pogg. Ann. **158**. 239.)

F. Rotering und **Th. Zincke**, Ueber β-*Benzhydrylbenzoësäureanhydrid* und über β-*Benzylbenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 631.)

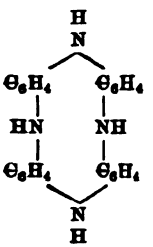
Barth und **Senhofer**, Ueber *Phenolmetasulphosäure* und über *Dibenzamid*. Die Vff. haben die dritte, bis dahin unbekannte, der möglichen Phenolsulphosäuren dargestellt und beschrieben. Man erhält die Verbindung ziemlich leicht durch vorsichtiges Erhitzen von

benzolmetadisulphosaurem Kali mit Kalihydrat, indem bei zweckmässig geleiteter Operation nur ein Schwefelsäurerest ausgelöst und durch Hydroxyl ersetzt wird. Diese Phenolmetasulphosäure liefert beim weiteren Schmelzen mit Aetzkali eine der Theorie nahe kommende Menge von Resorcin, während Phenolparasulphosäure im Wesentlichen Diphenylalkohol und Phenolorthosulphosäure Brenzkatechin erzeugt. Auch an mehreren untersuchten Salzen zeigen sich Verschiedenheiten der drei isomeren Säuren, wie aus einer tabellarischen Uebersicht entnommen werden kann. Die Vff. beschreiben weiter die Eigenschaften und Darstellung des Dibenzamids, eines neuen, bisher ebenfalls nicht bekannten Derivates der Benzoësäure, das leicht durch Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf Cyanbenzol entsteht. Es ist schön krystallisirt, liefert beim Kochen mit Kali Ammoniak und benzoësaures Kali und giebt verschiedene grösstentheils krystallinische Metallverbindungen. (Wien. Anz. 1876. 97.)

A. Butlerow, Ueber die *Umwandlung einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die correspondirenden Alkohole.* (Bull. de l'Acad. de St.-Pétersb. **21.** 185; C.-Bl. 1876. 147. 323.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber *Chlornitraniline.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 633.)

Fr. Goppelsröder, *Elementaranalyse des elektroanalytischen Anilinschwarz.* Dasselbe wurde durch Einwirkung eines galvanischen Stromes auf eine wässerige Lösung von reinem Anilinchlorhydrat erhalten. Das auf der positiven Elektrode abgesetzte Product wurde durch successive Behandlung mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und nochmals Alkohol erhalten. Hiernach erschien es als ein sammetschwarzes Pulver, welches bei 110° getrocknet wurde. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff. Der Stickstoff wurde als Gas bestimmt. Die Elementaranalysen, welche Vf. in Gemeinschaft mit Schmidt, Amsler und Barbelet ausführte, ergaben im Mittel die Formel $C_{24}H_{21}N_4Cl$. Durch Kochen mit verdünnter wässeriger Kalilösung giebt die Verbindung ihr Chlor ab und verwandelt sich in eine Substanz von krystallinischem Aussehen mit metallischem Reflex. Die sammetschwarze Verbindung ist das Monochlorhydrat der Tetraminbase $C_{24}H_{20}N_4$, für welche Vf. die Structurformel



aufstellt und welche, wie andere Polybasen der aromatischen Reihe, am leichtesten monacide Salze giebt. Das durch Elektrolyse von Anilinchlorhydrat erhaltene Product hat sonach die Formel ($C_{24}H_{20}N_4$ + HCl); das durch die Elektrolyse des Sulphates erhaltene Product ist ($2C_{24}H_{20}N_4 + H_2SO_4$).

Wenn man das elektrolytische Schwarz erhitzt, so entwickeln sich Anilindämpfe; zu gleicher Zeit sublimirt ein violetter Farbstoff, was Vf. bereits in einer früheren Mittheilung erwähnt hat. Behandelt man das Anilinschwarz in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von mindestens 190° mit Anilin, Methyldiphenylamin, Pseudotoluidin, Methylanilin und Nitrobenzol, so wird es angegriffen, indem sich die letztgenannten Substanzen färben: Anilin wird violett, Methyldiphenylamin braun, Pseudotoluidin braunviolett, Methylanilin braunroth und Nitrobenzol rothbraun. Durch analoge Behandlung färbt sich Alkohol violett, und diese Lösung giebt folgende Reactionen: Sie entfärbt sich mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und nimmt durch nachträglichen Zusatz von Ammoniak ihre Farbe wieder an. Durch Salzsäure und schweflige Säure wird sie zerstört, mit geringen Mengen von kaustischem Kali blau, mit einem Ueberschusse rothviolett, mit Salpetersäure violettbraun, mit Essigsäure braun und letztere Färbung geht durch Kalilauge wieder in Violett über. Unter ähnlichen Bedingungen wird das Schwarz auch von Aethyljodür angegriffen. — Schliesslich erwähnt Vf., dass er die Mittheilung von Nietzki (S. 470) erst nach Vollendung seiner Arbeit zu Gesicht bekommen habe. (C. r. **82.** 1392.)

E. Ullrich und **H. v. Perger**, Ueber *Anthraxanthinsäure.* Die Vff. vergleichen ihre Anthraxanthinsäure (S. 230) mit der Anthraflavinsäure und der neuen Isoanthraflavinsäure von Schunk und Römer (S. 149). (Ber. Chem. Ges. **9.** 574.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Brezina, *Strueverit*, ein neues Mineral aus den manganreichen Fundstellen von S. Marcel (Piemont). Dieses Mineral bildet ein grobstrahliges resp. grossblätteriges Gemenge mit Gastaldit; zwischen beiden in Adern das neue Mineral durchziehend und auf der Oberfläche der anscheinend losen Blöcke erscheinen in spärlicher Menge grasgrüne Schuppen von Barettit. Der Gastaldit und das neue Mineral umschliessen sich gegenseitig,

doch ist häufiger der erstere im letzteren säulenförmig auskrystallisirt enthalten. Das neue Mineral ist von blätteriger, oft krummschaliger Structur; Farbe schwärzlichgrün, Strich grünlichweiss. Spaltbarkeit ausgezeichnet nach einer Richtung, deutlich nach zwei untereinander unter 60–65°, gegen erstere circa 65—70° resp. 75—80° geneigten Richtungen. Auf der Ebene der ausgezeichneten Spaltbarkeit starker glasartiger Perlmutterglanz, auf den beiden anderen Spaltungsebenen schwacher, wenig ausgesprochener Seidenglanz. Härte zwischen 6,5 und 7. Ritzt stark den Feldspath, ohne von ihm angegriffen zu werden; wird schwer vom Quarz geritzt, ohne ihn anzugreifen. Specifisches Gewicht an kleinen Spaltungsstücken im durchbrochenen Platinkörbchen bestimmt 3,4. Blättchen nach der ausgezeichneten Spaltbarkeit sind nahezu, doch nicht genau senkrecht zur Bissectrix; Auslöschungsrichtungen gegen die Rhombendiagonalen unter circa 20—25° gedreht. Somit Krystallsystem triklin. Dünnschliffe nach verschiedenen Richtungen zeigen vielfache polysynthetische Zwillingsverwachsung, ausgenommen auf dünnen, der Hauptspaltung parallelen Schnitten; somit ist die Zwillingsaxe entweder zur besten Spaltungsrichtung senkrecht oder nur wenig von dieser Lage verschieden, etwa parallel der Zonenaxe der beiden anderen Spaltungsebenen. Dichroismus und Absorptionsunterschiede sehr stark; fast in allen Schnitten sind die Auslöschungsrichtungen und Hauptabsorptionsunterschiede nahezu parallel und senkrecht zur Trace der besten Spaltungsebene, was eine ausgezeichnete Elasticitätsaxe nahezu senkrecht zu dieser Ebene, die beiden anderen nahe gleich und von jener stark verschieden anzeigt; Schwingungen parallel der ersten Elasticitätsaxe werden sehr wenig absorbirt, Axenfarbe weingelb; die parallel der beiden anderen sehr stark absorbirt; Axenfarbe dunkellauchgrün bis dunkelentenblau. In Folge dessen sind Schnitte parallel der ausgezeichneten Theilbarkeit nur in sehr dünnen Blättchen blau durchscheinend, solche senkrecht dazu grünlichgelb bis lauchgrün durchsichtig. Die Absorptionsunterschiede sind so stark, dass die polysynthetische Verwachsung meist schon mit der dichroskopischen Loupe erkennbar ist. Die qualitative Analyse, von Ludwig ausgeführt, ergab als Hauptbestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Eisen; untergeordnet Magnesia und Kalk; Alkalien in keinerlei namhaften Mengen vorhanden. Die nächsten Verwandten sind:

Sismondin Delesse, $FeAl_2SiO_6H_2O$. Härte 5,5. Spec. Gew. 3,565. Strich graugrün, vollkommene Spaltbarkeit nach einer, unvollkommene nach einer zu ersterer unter 87° geneigten, kaum wahrnehmbar nach einer zur zweiten unter 80° geneigten Ebene. Lebhafter Glasglanz auf der ersteren, Fettglanz auf den beiden letzteren Spaltungsebenen. In Massen schwarz. Optische Orientirung wie bei unserem Minerale; Farbe grasgrün in dünnen Blättchen parallel der Hauptspaltung, gelblichgrün senkrecht dazu.

Chloritoid. Zusammensetzung: Kieselsäure, Thonerde, Eisen in schwankenden Mengen. Härte 5,5. Spec. Gew. 3,52—3,56. Strich grünlichweiss. Ausgezeichnet monotome Spaltbarkeit, auf deren Flächen schwacher Perlmutterglanz. In dünnen Schichten entweder blaugrün ohne Dichroismus oder stark dichroitisch, wie Sismondin, Schwingungen parallel zur Spaltungsebene blaugrün, senkrecht dazu gelblichgrün.

In beiden Fällen sind Verschiedenheiten der Form, der Farbe, des Glanzes, vor Allem aber so sehr bedeutende der Härte vorhanden, dass die neue Substanz abgetrennt werden muss; falls eine genaue chemische, krystallographische und optische Untersuchung die Selbständigkeit bestätigt, schlägt Vf. für diese Substanz den Namen *Strueverit* vor, zu Ehren des Professors der Mineralogie an der Università di sapienza in Rom, Giovanni Struever, dem die Mineralogie Italiens, insbesondere der piemontesischen Fundorte, so viele Bereicherungen verdankt. (Wien. Anz. 1876. 101.)

E. H. Williams, Ueber *Turmalinkrystalle mit eingeschlossenem Orthoklas.* (Sill. Americ. Journ. [3] **11.** 273.)

G. W. Hawes, Ueber einen *lithiumhaltigen Biotit.* Bei Portland und Middletown in Connecticut findet sich ein Biotit von schwarzer Farbe und hohem Glanz; in dünnen Platten ist er durchscheinend und in durchfallendem Lichte braun, optisch einaxig; spec. Gew. 2,96; beim Erhitzen vor dem Löthrohre färbt er die Flamme charakteristisch roth wie Lithion und scheint darin von allen bis jetzt beschriebenen Varietäten dieser Species zu differiren. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: 35,61 Kieselsäure, 20,03 Thonerde, 0,13 Eisenoxyd, 21,85 Eisenoxydul, 1,19 Manganoxydul, 5,23 Magnesia, 9,69 Kali, 0,52 Natrium, 0,93 Lithium, 1,46 Titansäure, 0,76 Fluor, 1,87 Wasser. Hiernach verhalten sich R:R:Si = 1:1:2. (Sill. Amer. Journ. [3] **11.** 431.)

A. W. Wright, Ueber die *Gase in Meteoriten.* Wie aus dem Meteoriten von Jowa (1875. 645) hat Vf. noch aus anderen Gase extrahirt und untersucht. Dieselben bestehen fast überall aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff und werden succesive bei verschiedenen Temperaturen abgegeben. (Sill. Amer. Journ. [3] **11.** 253.)

J. L. Smith, Ueber *feste Kohlenstoffverbindungen in den Meteoriten.* (Sill. Amer. Journ. [3] **11.** 388. 433; Chem. N. **33.** 196. 204. 215; C.-Bl. 1876. 87. 408.)

7. Analytische Chemie.

D. Loiseau, Ueber die *Verbrennung organischer Substanzen im Sauerstoffstrome ohne Kupferoxyd*. Vf. hat zu seinen Versuchen Zucker gewählt, den er in verschieden weiten Röhren allmälig stärker erhitzte u. während dessen Sauerstoff mit verschiedener Geschwindigkeit hindurchleitete, um sowohl die beim Erwärmen auftretenden flüchtigen Producte als auch den zuletzt zurückbleibenden Kohlenstoff vollkommen zu verbrennen. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Rubrik I enthält die fortlaufenden Nummern der Versuche, II den inneren Durchmesser der Verbrennungsröhre in Millimetern, III die Dauer der Verbrennung der flüchtigen Producte nach Stunden, von dem Augenblicke des Schmelzens bis zum Beginne der Verbrennung des Kohlenstoffes, IV die Dauer der Verbrennung des Kohlenstoffes in Minuten, V die Schnelligkeit des Sauerstoffstromes u. zwar a während der Verbrennung der flüchtigen Producte, b während der Verbrennung des Kohlenstoffes, VI das gebildete Wasser und VII die hierbei auftretende Kohlensäure in Gramm. Angewendet wurden bei jedem Versuche 0,5 Grm. Zucker.

I	II	III	IV	V		VI	VII
				a	b		
1	12	2	65	32	32	0,275	0,734
2	12	2	35	60	60	0,2894	0,7558
3	12	2	20	100	100	0,2897	0,7652
4	15	2	65	32	32	0,2890	0,756
5	15	2	38	60	60	0,2896	0,763
6	15	2	19	100	100	0,2896	0,7665
7	18	2	65	32	32	0,2895	0,758
8	18	2	40	60	60	0,2900	0,765
9	18	2	20	100	100	0,2897	0,767
10	12	1,30	65	32	32	0,265	0,720
11	15	1,30	65	32	32	0,2885	0,754
12	18	1,30	65	32	32	0,2895	0,756
13	15	1,30	20	160	125	0,2892	0,765
14	18	1,30	20	160	125	0,2897	0,768
15	15	1,30	15	60-70	150	0,2895	0,7750
16	18	1,30	15	60-70	150	0,2898	0,7708
17	18	2	15	60-70	150	0,2897	6,7710
18	15	0,45	15	60-70	150	0,2898	0,7718

Die vollkommene Verbrennung von 0,5 Grm. Zucker muss 0,2895 Wasser und 0,7718 CO_2 liefern. Bei den Versuchen 1 bis 14 wurde der Kohlenstoff während der ganzen Zeit seiner Verbrennung rothglühend erhalten; bei 15 bis 18 dagegen erhitzt man ihn nur, um die Verbrennung einzuleiten oder, falls sie aufgehört hatte, fortzusetzen. Die passendste Weite der Verbrennungsröhren ist 15—18 Mmtr. Während der Verbrennung der flüchtigen Producte reicht ein Sauerstoffverbrauch von 60—80 Blasen in der Minute aus, was ca. 1 Liter pro Stunde entspricht. Auf diese Weise lassen sich also organische Substanzen ohne Mitwirkung von Kupferoxyd vollkommen verbrennen. (C. r. **82**. 1339.)

A. Riche und **Ch. Bardy**, *Auffindung von Methylalkohol* in Gemengen, besonders bei Gegenwart von Holzgeist. Vor einiger Zeit (1875. 409) haben die Vff. eine Methode beschrieben, welche gestattet, die Gegenwart von Methylalkohol im Weingeiste nachzuweisen und selbst zu bestimmen. Die vorliegende Mittheilung löst die umgekehrte Aufgabe. Die Methode beruht darauf, dass die Aldehyde das Fuchsinroth, d. h. die Rosanilinsalze violet färben. Nach den Untersuchungen der Vff. besitzen das Methylal und das Acetal dieselbe Eigenschaft. Die Färbung widersteht der Einwirkung von schwefliger Säure, welche das Fuchsin rasch entfärbt. Da der Aethylaldehyd unter verschiedenen Umständen entsteht, der Methylaldehyd dagegen nur in ganz besonderen Fällen sich zu bilden scheint, so wird man bei der Oxydation des Gemenges der genannten Art Aethylaldehyd erhalten, während Methylaldehyd nicht entsteht. Dieser Zweck wird durch Destillation mit übermangansaurem Kalium erreicht, denn das aus gewöhnlichem Alkohol erhaltene Product färbt das Fuchsin violet, während das Destillat des Methylalkohols keine Einwirkung zeigt. Diese Reaction könnte daher ohne Weiteres zu dem genannten Zwecke dienen, allein sie entbehrt der Empfindlichkeit, weil der Aethylalkohol dabei grossentheils in Essigsäure übergeht; will man dies vermeiden, so muss die Reaction in der Kälte ausgeführt werden. Aber die Sache wird dadurch noch complicirter, dass der käufliche Methylalkohol in der Regel bereits Aethylaldehyd und andere Producte, welche das Fuchsin ebenfalls violet färben, enthält. Es ist

nöthig, diese zuvor zu zerstören. Die Vff. erreichen dies durch eine Destillation mit Schwefelsäure, wodurch das Glycerin und verschiedene durch Uebermangansäure oxydirbare Substanzen, welche zur Fälschung der käuflichen Alkohole dienen, zurückgehalten werden. Sie haben zu diesem Zwecke einen Apparat construirt, welcher sammt den dazu nöthigen Reagentien in einem Etui käufflich zu erlangen ist. Wenn der zu untersuchende Alkohol 80 und mehr Grad hat, so bringt man 4 C.-C. davon in den Apparat und mischt vorsichtig 6 C.-C. gewöhnliche Schwefelsäure hinzu. Hierauf erhitzt man einen Moment, mischt mit 10 C.-C. Wasser, destillirt und sammelt 7—8 C.-C. des Destillates in einer graduirten Röhre, welche 10 C.-C. Wasser enthält. Dann mischt man damit 5 C.-C. Schwefelsäure von 21° B. und 10 C.-C. übermangansaures Kali von 4° B. Wenn nach 3—5 Minuten die Flüssigkeit stark braun geworden ist, setzt man 4 C.-C. unterschwefligsaures Natrium von 33° B. und 4 C.-C. einer Lösung, die 0,02 Grm. Fuchsin im Liter enthält, hinzu. — Wenn der Alkohol weniger als 80° hat, so bringt man ihn durch Mischen mit Wasser auf 5°, nimmt 30 C.-C. mit 10 C.-C. Schwefelsäure in den Apparat, destillirt 12 C.-C. ab und mischt diese successive mit 4 C.-C. Säure und den oben genannten Reagentien. War der Methylalkohol frei von Weingeist, so ist die zuletzt erhaltene Flüssigkeit farblos, anderenfalls mehr oder weniger violet je nach dem Alkoholgehalte. Die ganze Arbeit dauert nur einige Minuten und die Abmessung der Reagentien ist sehr leicht, weil die dazu gegebenen Gläser gleich die entsprechende Graduirung haben. — Aceton, Ameisensäure und Isopropylalkohol geben unter den beschriebenen Versuchsbedingungen keine Färbung, wohl aber Propyl-, Butyl- und Amylalkohol. Letzteres hat jedoch für die Praxis keine Bedeutung, weil diese Alkohole in dem käuflichen Methylalkohole in der Regel nicht vorkommen. Doch haben die Vff. ihre Probe auch für diesen Fall anwendbar zu machen gesucht. Der betreffende Alkohol wird auf 5° gebracht und nach und nach mit 5 C.-C. Schwefelsäure, 5 C.-C. übermangansaurem Kali, 2 C.-C. Hyposulphit und 4 C.-C. Fuchsinlösung gemischt. Methyl-, Butyl- und Amylalkohol geben dann eine schwefelgelbe, Propylalkohol eine grünlichgraue und Aethylalkahol eine violette Färbung. Die Auffindung von Weingeist in Wasser gelingt in ähnlicher Weise. Nimmt man einige C.-C. Alkohol, verdünnt denselben mit dem gleichen Volum Wasser, fügt 3—4 Tropfen Schwefelsäure, einige C.-C. übermangans. Kali und dann, wenn das Gemenge sich nach zwei Minuten gefärbt hat, unterschwefligsaures Natron hinzu, so erhält man auf Zusatz von etwas Fuchsin augenblicklich die violette Färbung, welche selbst bei einer Mischung, die nur sehr wenig Alkohol enthält, nach einigen Minuten deutlich auftritt. Reines Wasser in derselben Weise behandelt giebt nur eine gelbe Färbung. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 420.)

Kurze übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der Stahlbereitung,

von

HEEREN.

Das Bestreben, Stahl, eine härtbare Verbindung von Eisen mit $^1/_4$ bis zu $1^1/_2$, selbst 2 p. c. Kohlenstoff, in möglichst einfacher Weise, mit möglichst geringen Kosten und in möglichster Güte zu produciren, hat besonders in der Neuzeit die Erfindungskraft der Chemiker und Techniker vielfach in Anspruch genommen u. eine solche Menge von theils guten und bewährten, theils weniger praktischen Methoden ins Leben gerufen, dass es fast schwer fällt, sich hindurch zu finden und wir hoffen dürfen, dass eine kurze aber systematisch geordnete Zusammenstellung derselben nicht unwillkommen sein werde.

Schon vor Jahren wurden von dem Bergrathe WEDDING zur besseren Unterscheidung der verschiedenen Gewinnungsmethoden besondere Namen vorgeschlagen, so die Benennung „Flussstahl" für zusammengeschmolzene Mischungen von Roh- u. Schmiedeisen; „Kohlenstahl" für durch Schmelzung erzeugte Verbindungen von Schmiedeisen mit Kohlenstoff; „Erzstahl" durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Eisenerzen, Benennungen, welche, obwohl sehr passend gewählt u. dem Zwecke entsprechend, dennoch bis jetzt nicht allgemeine Annahme gefunden haben.

Da der Stahl hinsichtlich des Gehaltes an Kohlenstoff zwischen Roh- u. Schmiedeisen ziemlich in der Mitte steht, und zwar mehr Kohlenstoff als Schmiedeisen, dagegen weniger als das Roheisen enthält, so bietet sich eine ganze Reihe von Wegen dar, auf welchen man zu diesem intermediären Punkte gelangen kann, je nachdem man dem Roheisen Kohlenstoff entzieht, oder dem Schmiedeisen Kohlenstoff zuführt oder beide Processe vereinigt. Es unterscheiden sich hiernach fünf wesentlich verschiedene Methoden:

A. Stahlbereitung aus Roheisen durch Entkohlung;
B. Stahlbereitung aus Schmiedeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff;
C. Stahlbereitung aus beiden, also durch Mischung des kohlenstoffarmen Schmiedeisens mit kohlenstoffreichem Roheisen;
D. Stahlbereitung aus Roheisen und Eisenerz, wobei das erstere durch Abgabe von Kohlenstoff die Reduction des Eisenerzes u. die Umwandlung des so reducirten Eisens in Stahl bewirkt;
E. Stahlbereitung direct aus Erzen;
F. (anhangsweise) Gussstahl.

Zwar liessen sich die verschiedenen Methoden auch in chronologischer Reihenfolge anordnen und es würde eine solche wohl interessanter und als Erzählung angenehmer zu lesen sein, allein sie würde keinen klaren Ueberblick gewähren, mithin dem vorliegenden Zwecke nicht entsprechen.

A. Stahlbereitung aus Roheisen durch Entkohlung.

1. Glühstahl, durch längeres, nicht bis zum Schmelzen getriebenes Glühen in einer Umgebung oxydirender Stoffe:
   a. nach Tunner in Sand, wo der atmosphärische Sauerstoff die theilweise Entkohlung bewirkt,
   b. nach Jullien in Hammerschlag oder Spatheisenstein. Es findet gegenwärtig zur Stahlbereitung nicht Anwendung, wenn man nicht das sogen. schmiedbare Gusseisen als Stahl betrachtet.
   c. nach Herzeele in Wasserdampf,
   d. nach Thoma in Kohlensäure,
   beide sind nie zu nachhaltiger Anwendung gelangt.
2. Frischstahl (Schmelzstahl). Nach diesem von Alters her üblichen bewährten Verfahren wird Roheisen in dem Herde des Apparates (Frischfeuers) mit Holzkohlen eingeschmolzen, mit der Frischschlacke durchgerührt und durch das Eisenoxydul derselben, dessen Sauerstoff mit dem Kohlenstoffe des Roheisens sich verbindend als Kohlenoxyd entweicht, entkohlt. Veredlung desselben durch mehrmaliges Umschweissen (Raffiniren, Gerben).
3. Puddeln. Ganz derselbe chemische Process, aber im Flammofen bei Steinkohlenfeuerung. Auch hier zeigt es sich meistens erforderlich, das gewonnene Product durch ein- oder mehrmaliges Umschweissen zu verbessern (raffiniren) oder durch Umschmelzen in Gussstahl umzuwandeln.

   Die Einrichtung der Puddelöfen hat vielfache Abänderungen erfahren; es sind zu registiren:
   a. der gewöhnliche Puddelofen mit festem Herde und Steinkohlenfeuerung,
   b. derselbe mit Generatorgasen aus Braunkohle oder Torf betrieben,
   c. Puddelöfen mit mechanisch bewegter Kratze zum Ersatze der Handarbeit von Schafhäutl u. A. sind durch die neueren Erfindungen ganz verdrängt,
   d. der Puddelofen von Dankes, dessen Herd in einem horizontal liegenden, sich um seine Axe drehenden hohlen Cylinder besteht. Er machte seiner Zeit (1871) grosses Aufsehen, hat sich auch durch die vorzügliche Güte seiner Producte wie durch Ersparung an Arbeitslohn bewährt, leidet aber an der Schwierigkeit, die inneren Wandungen mit einem haltbaren Futter zu bekleiden,

e. der Puddelofen von v. Ehrenwerth, dessen Herd aus einer kreisrunden, sich horizontal drehenden Pfanne besteht. Er bildet den Uebergang zu

f. dem Puddelofen von Pernot, dessen Herd ebenfalls aus einer kreisrunden Pfanne besteht, welche aber nicht horizontal, sondern in einer gegen den Horizont etwas geneigten Ebene sich dreht, so dass das darin sich befindende Eisen und die Schlacken stets nach der niedrigsten Stelle fliessen und so in steter Bewegung gehalten werden, während die sich höher erhebende Seite der Pfanne mit den noch daran haftenden Eisen- und Schlackentheilen der oxydirenden Einwirkung der Luft dargeboten ist. Unter allen bis jetzt erfundenen Einrichtungen der Puddelöfen nimmt wohl unstreitig der Pernot-Ofen den ersten Platz ein, denn er gewährt die Vortheile des mechanischen Puddelns, verminderte Handarbeit, erhöhte Production bei stets gleicher vorzüglicher Qualität des Eisens und Stahls, ohne von der Schwierigkeit eines dauerhaften Futters betroffen zu werden.

4. Bessemern. Geschmolzenes Roheisen wird einem gewaltsam hindurch getriebenen, fein zertheilten Strome atmosphärischer Luft dargeboten, wodurch unter Verbrennung von Kohlenstoff und Silicium, auch eines Antheiles Eisen, die Temperatur in solchem Grade anwächst, dass das theilweise entkohlte Eisen, also Stahl, flüssig bleibt und in eiserne Formen gegossen, den Bessemerstahl (Bessemermetall) liefert. Ungeachtet der Schwierigkeit, genau den Punkt zu erkennen und richtig einzuhalten, wo die Entkohlung bis zu dem bezweckten Grade vorgeschritten, soll doch dieses Verfahren durch directe Umwandlung des Roheisens in fertigen Stahl in Schweden mit sicherem Erfolge betrieben werden. Von dem gewöhnlichen üblichen Verfahren des Bessemerns wird später die Rede sein. Der Wedding'schen Bezeichnung nach gehört der Bessemer-Stahl in die Kategorie des Flussstahles.

5. Bérard's Modification des Bessemerprocesses durch Anwendung von Gas und Luft, welche abwechselnd zugeleitet werden. Es soll dem gewöhnlichen Bessemern, wobei nur Luft zur Anwendung kommt, gegenüber verschiedene Vortheile darbieten.

6. Peters' Stahlbereitung. Das in einem Flammofen geschmolzene Roheisen fällt in Tropfen durch einen verticalen Schacht, in welchem die Feuerluft ebenfalls abwärts zieht, in welchem aber auch unten Luft eingeblasen wird. Das Roheisen soll auf diese einfache Art hinreichend entkohlt und in Stahl umgewandelt werden.

B. Stahlbereitung aus Schmiedeisen durch Zuführung von Kohlenstoff (Kohlenstahl). Es gehört dahin:

1. Die Darstellung des Indischen Stahles (Wootz). Das aus sehr reinen Erzen (Magneteisenstein) in kleinen Schachtöfen durch die sogen. Rennarbeit, freilich unter sonst sehr ungünstigen ökonomischen Verhältnissen, gewonnene und zu Stäben ausgeschmiedete ungemein reine Schmiedeisen wird, in kurze Endchen zerhauen, in kleine Tiegel mit Hinzufügung einiger grüner Baumblätter gethan, worauf man die dicht verschlossenen Tiegel eine Zeit lang scharf glüht. Das Eisen wird dabei durch Aufnahme von Kohlenstoff aus den Blättern in Stahl verwandelt, der theilweise selbst zum Schmelzen kommt. Die so erhaltenen, theilweise geschmolzenen Stahlklümpchen ausgeschmiedet liefern die berühmten Persischen und Damascener Klingen.

2. Dem Indischen Verfahren sehr nahe verwandt und wahrscheinlich ihm nachgebildet sind die, übrigens nie im Grossen zur Ausführung gekommenen Methoden von

a. Musched, durch Zusammenschmelzen von, durch den gewöhnlichen Frischprocess gewonnenem Schmiedeisen mit Holzkohlenpulver,

b. Vickens, der dasselbe Verfahren, nur noch unter Zusatz von Manganoxyd, empfiehlt,

c. andere von Stortridge, Brooman, Thomas und Binks erfundene u. ihnen patentirte, auf ähnlichen Gründen fussende Verfahrungsarten verdienen kaum eine besondere Anführung.

3. Der Englische Cämentstahl. Fertiges, möglichst schönes Schmiedeisen wird in ganzen Stäben in grossen thönernen Kasten mit gröblich pulverisirter Holzkohle eingeschichtet und damit längere Zeit, wohl 2 bis 3 Wochen lang, geglüht, wobei das Eisen, ohne übrigens zum Schmelzen zu kommen, durch Aufnahme von Kohlenstoff sich in Stahl (Cämentstahl) verwandelt, der dann gewöhnlich durch Umschmelzen zu Gussstahl verarbeitet wird.

4. Kupolofenstahl nach Parry. Schmiedeisenabfälle mit reichlichem Aufwande an Coakes oder Holzkohle im Kupolofen durchgeschmolzen, können, je nach der Zeit des Verweilens im Ofen, gekohlt und so in Stahl, und selbst in Roheisen umgewandelt werden. Das Verfahren hat sich als ein Mittel, Abfälle zu Gute zu bringen, bewährt, um so mehr, als es keinen besonderen Apparat, sondern nur einen in jeder Giesserei vorhandenen Kupolofen verlangt.

5. Chenot reducirte Eisenerze durch mässiges, nicht bis zum Schmelzen gehendes Glühen mit Kohle zu Eisenschwamm. Dieser wurde gemahlen, durch Magnete von der Bergart möglichst getrennt, mit kohlehaltigen Substanzen (Kohlenpulver, Harz) gemengt, scharf gepresst und geschmolzen. Die Schwierigkeit der vollständigen Beseitigung der Gangart ohne Verlust an Stahl steht der Chenot'schen Methode hindernd entgegen.

6. Das Einsetzen des Eisens bezweckt, fertig gearbeitete Stücke von Schmiedeisen oberflächlich in Stahl zu verwandeln, ihnen also eine verstählte Oberfläche zu ertheilen. Es kann auf zweierlei Art geschehen.

a. Man packt die Eisentheile mit Hornspänen oder Hornkohle umgeben in kleine Kasten von Eisenblech, verschliesst sie gut und erhitzt in einer Schmiedesse etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zu starkem Rothglühen, nimmt sie dann aus dem Feuer, öffnet sie rasch und schüttet den ganzen Inhalt in kaltes Wasser, um die gebildete Stahlhaut in den glasharten Zustand überzuführen,

b. die aus Schmiedeisen fertig gearbeiteten Theile werden weissglühend gemacht und mit pulverisirtem Blutlaugensalze bestreut, welches durch seinen Gehalt an Cyan (Kohlenstoff und Stickstoff) auf das Eisen einwirkt und durch Abgabe von Kohlenstoff die Oberfläche in Stahl umwandelt.

C. Zusammenschmelzen von Roh- und Schmiedeisen (Flussstahl). Dabei können entweder beide Theile flüssig, oder es kann der eine flüssig, der andere fest sein.

1. Bessemern nach dem am meisten üblichen Verfahren, wobei beide Theile sich im flüssigen Zustande befinden.

Während es, wie oben A. 4 gezeigt, möglich ist, das Roheisen direct in Stahl umzuwandeln, so hat sich doch auf den meisten Stahlwerken ein anderer, sicherer zum Ziele führender Weg eingebürgert, der darin besteht, den Verbrennungsprocess bis zur gänzlichen Entkohlung des Eisens fortzusetzen und sodann dem so erzeugten flüssigen Schmiedeisen eine genau berechnete Menge flüssigen Roheisens zuzufügen. Indem sich der Kohlenstoff dieses Roheisens auf das ganze Eisen vertheilt, erhält man leicht eine Verbindung von bestimmtem Gehalte an Kohlenstoff. Da aber die in dem zugeführten Roheisen etwa vorhandenen fremden Stoffe, insbesondere Silicium, nicht entfernt werden können, so pflegt man den Zusatz von Roheisen möglichst zu beschränken und lieber einen guten, etwas weichen Stahl (Bessemermetall) zu fabriciren, als einen harten, aber sonst weniger guten.

2. Tiegelflussstahl, durch Zusammenschmelzen von Roh- und Schmiedeisen in

Tiegeln. Hierbei kommt das Roheisen als der bei Weitem leichter schmelzbare Theil zum Schmelzen und löst das Schmiedeisen allmälig auf. Dasselbe Princip, nur mit Anwendung des Flammofens statt des Tiegels, liegt zu Grunde dem

3. Martinstahle. Die schon vor Jahrhunderten bekannte Thatsache, dass Schmiedeisen in geschmolzenes Roheisen getaucht oberflächlich in Stahl verwandelt wird, tauchte später mehrmals, namentlich 1845, wieder auf, wo Heath versuchte, Roheisen in einem Flammofen zu schmelzen und Schmiedeisen in Abfällen aller Art darin aufzulösen, Versuche, welche an der Schwierigkeit scheiterten, die für diesen Process erforderliche ausserordentlich hohe Temperatur hervorzubringen. Erst 1865 gelang es Martin zu Sireul mittels der Siemens'schen Regenerativfeuerung den Zweck in solchem Grade zu erreichen, dass dieser, gewöhnlich sogen. Martin-Siemens'sche Process zu den wichtigsten Erfindungen im Gebiete der Stahl-Industrie zählt, obwohl er mehr zur Verwerthung von Abfällen, als zur primitiven Stahlerzeugung dient.

Auf dem concaven Herde eines durch Siemens'sche Regenerativfeuerung bis zur höchsten Weissgluth erhitzten Flammofens wird Roheisen unter einer geringen Schlackendecke eingeschmolzen, worauf dann Stahl- und Schmiedeisen-Abfälle aller Art in geeigneter Menge zugesetzt werden. Der so gebildete Stahl wird in eiserne Gussformen abgestochen.

D. Stahlbereitung aus Roheisen und Eisenerz (Erzstahl). Es gehört hierher:

1. Der Uchatiusstahl, nach dem Erfinder so genannt. Roheisen wird durch Eingiessen in Wasser granulirt und die Körner, etwa von der Grösse mittlerer Schrotkörner, mit Spatheisenstein, Braunstein und Schmiedeisen in Tiegeln geschmolzen, wobei das Eisenoxydul des Spatheisensteines durch den Kohlenstoff des Roheisens reducirt wird und der dann noch im Roheisen vorhandene Kohlenstoff mit dem ganzen vorhandenen Eisen sich zu Stahl vereinigt.

E. Stahlbereitung direct aus Eisenerzen. Hierher gehört die neue Siemens'sche Rennstahlarbeit. Hier sollen die ganzen Erze ohne Reductionsmittel bei sehr hoher Temperatur geschmolzen werden, worauf dann durch Zusatz von Kohle das Eisen reducirt und als Schmiedeisen oder Stahl abgeschieden, gewissermaassen gefällt werden soll.

Sind auch die bis jetzt erzielten Resultate ziemlich unbefriedigend ausgefallen, so ist doch, da das Verfahren auf theoretisch richtigen Gründen beruht, die Hoffnung, die originelle Idee durch einen guten Erfolg gekrönt zu sehen, keineswegs ausgeschlossen.

F. Gussstahl. Veredelung des Stahles durch Umschmelzen, wozu theils Cementstahl, theils auch Frisch- oder Puddelstahl verwendet wird. Es können dabei zur Verbesserung der Eigenschaften, besonders zur Erhöhung der Härte verschiedene Zusätze gegeben werden, so entsteht

1. Silberstahl,
2. Rickelstahl (Meteorstahl),
3. Wolframstahl und Musched's Specialstahl.

(Forts. folgt. Mittheil. d. Gew.-Ver. zu Hannover 1876. 109.)

Kleine Mittheilungen.

Schwerspathvorkommen auf der Insel Mykone; von X. Landerer. Im Falle sich n Europa ein Mangel an Rohmaterial zur Bereitung von Blanc fixe herausstellen sollte, so könnten ich Fabrikanten Schwerspath von der Insel Mykone bei Syra verschaffen, wo selbiger in der Nähe ines Platzes, Mauro Mandra (Schwarze Höhle) vorkommt. Es finden sich daselbst auch ausgeeichnete Braunsteinerze in grossen und ausgedehnten Einlagerungen, die bis jetzt ganz unbenutzt eblieben sind und für lange Zeit noch bleiben werden. Unter den eisenoxydhaltigen Braunsteinrzen finden sich wunderschöne Exemplare in Zellenform, vielleicht durch einen Auswaschungsrocess entstanden. (B.- und Hüttenm.-Z. **35**. 190.)

Ueber den Einfluss der Salicylsäure und des salicylsauren Natrons auf die normale Temperatur des Menschen; von M. Gedl. Um den Einfluss der Salicylsäure beziehungsweise des salicylsauren Natron auf die normale Temperatur zu prüfen, unternahm Vf. 12 Versuche an 8 nicht fiebernden Individuen und ging dabei um so vorsichtiger zu Werke, als die bisher von Fürbringer und Köhler an Thieren gemachten Versuche einander schroff entgegenstehen, und von den an Menschen unternommenen Versuchen nur die von Riess ein positives, jene von Riegel, Buss und Fürbringer hingegen ein ganz negatives Resultat aufweisen. Einige Tage vor dem Versuche wurde die Temperatur bei einer ganz gleichmässigen Lebensweise mittels eines genauen Geissler'schen Thermometers 5 Mal täglich, immer um dieselbe Stunde, theils in der Achselhöhle, theils in ano bestimmt, wobei auf den vollkommenen Schluss der Achselhöhle und auf die Befreiung des Mastdarmes von Fäces geachtet, und das Thermometer bis zum vollkommenen Stillstande der Quecksilbersäule liegen gelassen wurde. Das Mittel wurde immer in den Morgenstunden gereicht, um die Schwankungen der Temperatur den ganzen Tag hindurch beobachten zu können. Die Dosis betrug 5,0, nur in 2 Fällen bei jugendlichen Individuen 3,0 Grm. Die Salicylsäure wurde entweder als Pulver in Oblaten oder als Schüttelmixtur mit einem Glas Wasser, das Natrum salicylicum nur in Pulverform gereicht. Das Präparat stammte von Merck.

3 Versuche mit schwankendem Resultate abgerechnet, zeigte sich unter den 9 zurückgebliebenen in 4 Versuchen eine Temperaturerniedrigung, in 3 Versuchen eine Verminderung der Tagesschwankungen, so dass die Temperatur mehr beständig war, und ähnlich wie in den Versuchen Fürbringer's mit Chinin, mehr die Neigung zeigte, nach einer geraden Linie zu verlaufen; in 2 Versuchen war der Erfolg ein negativer. Die temperaturerniedrigende Wirkung war nur in einem Falle bedeutend (0,8° C. gegen die überhaupt niedrigste Temperatur des Versuchsindividuums), in den übrigen 3 unbedeutend. (Med. C.-Bl. **14**. 403.)

Technische Notizen.

Verfahren zum Bleichen der Seide vom Eichenspinner und anderer sogen. wilden Seiden; von Tessié du Motay. (Franz. Patent.) Die gewöhnlichen Bleichmittel sind für die genannten Seidensorten unwirksam. Der Patentträger versucht die gleichzeitige Anwendung von nascirendem Sauerstoff und schwefliger Säure, von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Man taucht die grauen Rohseiden 15 Minuten lang in eine 2-proc. Lösung von übermangansaurem Kali und darauf in eine Lösung von schwefliger Säure. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bringt man sie in Schwefelwasserstoff, wäscht und behandelt von Neuem mit flüssiger oder gasförmiger schwefliger Säure. Die Seiden, welche mit übermangansaurem Kali, nachher aber nicht mit schwefliger Säure behandelt worden sind, widerstehen der Einwirkung verdünnter Alkalien bei 100°: um sie schwarz zu färben, taucht man sie zuvor in eine Lösung von Cyankalium, um das Manganoxyd zu lösen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 95.)

Ueber die Fabrication von Eisenbahnschienen aus phosphorhaltigen Materialien zu Ferre-Noire, bei St.-Etienne (Loire); nach Gruner. Der Phosphor ist einer derjenigen Bestandtheile, welche am häufigsten in den Erzen vorkommen. Sein Einfluss ist je nach den Umständen nützlich und schädlich. Er macht das Gusseisen flüssiger und erleichtert dadurch den Guss; er erhöht die Schweissbarkeit des weichen Eisens und macht, dass es sich in der Hitze leichter bearbeiten lässt; er erhöht auch die Dauerhaftigkeit und vermindert die Biegsamkeit gewalzten Eisens und macht dadurch namentlich die aus solchem Eisen verfertigten Schienen haltbarer, weil sich dieselben durch die Räder weniger leicht abnutzen. Hiernach wäre die Verwendung phosphorhaltigen Eisens zu letzterem Zwecke vortheilhaft, wenn die gewalzten Schienen nicht einen anderen Mangel besässen, der freilich nicht von dem Phosphorgehalte, sondern von der Art der Darstellung herrührt. Da das weiche Eisen nicht schmelzbar ist, so müssen die Schienen gewalzt werden, indem man ein Packet übereinander gelegter Eisenplatten weissglühend macht und sie dann durch den

heftigen Druck der Walzen zusammenschweisst. Allein die Schweissung ist nie vollkommen; an Stelle einer homogenen Masse erhält man nur eine Verbindung einzelner Blätter, welche durch Oxydschichten und Schlackentheile getrennt sind. Bei längerem Gebrauche blättern sie daher ab und sind bald unbrauchbar.

Aus diesen Gründen hat man in der neueren Zeit von der Herstellung der Schienen nach diesem Verfahren abgesehen und dafür das Verfahren von BESSEMER oder SIEMENS in Anwendung gebracht. Beide Processe gestatten wegen der dabei zu erzielenden hohen Temperatur das weiche Eisen zu schmelzen, so dass man das Zusammenschweissen mehrerer Platten umgehen kann. Da der Stahl indess nicht nur leichter schmelzbar, sondern auch härter und zäher ist als das Eisen, so fabricirt man in der neueren Zeit mit diesem Apparate vorzugsweise Schienen aus Gussstahl. Diese, aus einem Stücke gearbeitet, sind ganz homogen und ausserordentlich widerstandsfähig. Sie haben eine 5-, ja 10-mal längere Dauer als die alten Schienen aus geschweisstem Eisen. Allein ein grosser Uebelstand liegt bei diesem Verfahren darin, dass der Stahl, wenn er nicht ganz rein ist, eine sehr grosse Sprödigkeit besitzt; einige Tausendstel, ja einige Zehntausendstel fremder Substanz genügen schon, um ihn brüchig zu machen und zwar um so brüchiger, je höher sein Kohlenstoffgehalt, d. h. je härter er ist. Schwefel, Phosphor und Silicium beeinträchtigen die Güte des Stahls und vermindern seine Zähigkeit besonders dann, wenn sie zugleich in ihm enthalten sind. Ein phosphor- und siliciumhaltiger Stahl ist weniger zähe als ein blos phosphorhaltiger oder blos siliciumhaltiger. Allerdings hat FAIRBAIRN durch Zug- und Biegungsversuche mit phosphorhaltigem Stahl im J. 1869 darzuthun versucht, dass ein solcher wegen seiner Unbiegsamkeit und seiner Elasticität anderen Stahlsorten vorzuziehen sei. Allein Vf. hat im Jahre darnach in einem der Pariser Akademie eingereichten Memoir bewiesen, dass der Widerstand des phosphorhaltigen Stahls nur gegen eine statische Wirkung bedeutend ist, dass er dagegen raschen Stössen und selbst heftigen Vibrationen gegenüber gar nicht widerstandsfähig, sondern im Gegentheile sehr spröde ist. Die Versuche des Vf's. waren mit Stahlsorten angestellt worden, welche 0,005—0,066 Kohlenstoff, 0,0025—0,003 Phosphor und 0,0010—0,0015 Silicium enthielten; diese Sorten gehörten daher in die Classe der harten oder halbharten Stahle. Hieraus geht hervor, dass, wenn man widerstandsfähige und haltbare Eisenbahnschienen aus Stahl bereiten will, man nur reine Materialien anwenden oder die nachtheiligen Substanzen daraus vollständig entfernen muss. Vom Schwefel und Silicium kann man sich leicht befreien, aber nicht so vom Phosphor. Die Mineralien vor der Verarbeitung durch Säuren auszuziehen, ist ein viel zu kostspieliges und umständliches Verfahren. Andererseits ist das Entphosphorn des Roheisens beim Feinen unmöglich, wenn man in Oefen mit Thonwänden arbeitet, weil die Schlacken dann kieselhaltig und die Phosphate unter der vereinigten Wirkung des Siliciums und des Eisens reducirt werden. Deshalb ist es weder beim BESSEMER- noch beim SIEMENS'-Process möglich, den Phosphor aus dem Stahl zu entfernen. Besser gelingt es beim Puddeln, weil hier der Herd aus mit Eisenoxyd gefüttertem Gusseisen besteht, wodurch die Schlacken sehr basisch werden; allein auch hier lässt sich der Phosphor nicht vollständig entfernen. Der HEATON-Process endlich hat in der Praxis keine günstigen Resultate gegeben, weil er wegen des anzuwendenden Salpeters zu kostspielig ist.

Es giebt also gegenwärtig kein praktisches Verfahren, um mit geringen Kosten phosphorhaltige Mineralien auf Stahl zu verarbeiten. Wollte man sich andererseits zur Herstellung von Eisenbahnschienen ausschliesslich phosphorfreier Erze bedienen, so hiesse das, die Eisenwerke vielleicht in naher Zukunft schon der Materialien für Herstellung feiner Eisensorten berauben. Aus diesem Grunde hat die Société d'Encouragement einen Preis von 3000 Frcs. für Auffindung eines einfachen und wenig kostspieligen Verfahrens ausgesetzt, welches gestatten würde, Gussstahl mit gewöhnlichen, mehr oder weniger phosphorhaltigen Erzen zu erzeugen. Unter den Eisenwerken, welche sich bis jetzt mit dieser Frage beschäftigt haben, ist vor allen Dingen das von Ferre-Noire bei St.-Etienne zu nennen. Der Director desselben, EUVERTE, hat das Problem zwar nicht vollständig gelöst, allein er hofft doch einen Schritt auf dem Wege der Lösung gethan zu haben. Von dem Gedanken ausgehend, dass man die nachtheilige Wirkung des Phosphors, so lange man ihn nicht entfernen kann, wenigstens paralysiren muss, erkannte der Genannte bald, dass die schädliche Wirkung im Stahl um so weniger hervortritt, je weniger hart, d. h. je weniger kohlenstoffhaltig derselbe ist. Man suchte daher auf dem Wege der Schmelzung nicht eigentlich Stahl, sondern vielmehr weiches, mehr oder weniger phosphorhaltiges Eisen zu erzeugen. Dies geschieht auf folgende Weise: In einem SIEMENS-Ofen schmilzt man siliciumarmes Gusseisen und setzt dann weiches Eisen in Form von alten Schienen zu. Das Eisen wird gelöst und der Kohlenstoff und das Silicium durch die Luft langsam oxydirt. Um ersteres aber unter diesen Bedingungen vollständig zu beseitigen, muss man einerseits Roheisen anwenden, welches wenig Silicium enthält, und andererseits die Oxydation bis zu Ende treiben, d. h. soweit, dass ein Theil des Eisens selbst mit oxydirt wird. Dieses Oxyd bleibt dann in dem Metallbade suspendirt. Was hier vom MARTIN-Processe gesagt ist, gilt zugleich auch für den BESSEMER-Process. Auch hier muss man die Einwirkung der Luft bis zur partiellen Oxydation des Eisens fortsetzen. Ist dieser Punkt aber erreicht, so muss man das gebildete Oxyd von Neuem reduciren, wenn das Metall nicht in seiner Zähigkeit beeinträchtigt werden soll. Beim Kupfer erreicht man dies durch Einwirkung von Kohle, indem man die Homogenität
chen eines Stückes grünen Holzes erzielt. Beim Eisen dagegen bedient man sich zu
s des Mangans und zwar in der Form von manganhaltigem Spiegeleisen. Will man

aber den von Euverte angestrebten Zweck erreichen, so würde der Kohlenstoffgehalt des Spiegeleisens, welcher bei einem Gehalte von 10 p. c. Mangan mindestens 5 p. c. beträgt, das geschmolzene Metall wieder in mehr oder weniger harten Stahl verwandeln und dadurch der alte Uebelstand wieder auftreten. Deshalb wendet man statt des Spiegeleisens ein Eisenmangan an, welches nicht 10 p. c., sondern 40, 50 oder 60 p. c. Mangan enthält. Unter diesen Bedingungen wird das Eisenoxyd durch das Mangan vollständig reducirt, während das Eisen selbst nur sehr wenig Kohlenstoff wieder aufnimmt, weil ein Theil des letzteren selbst als Reductionsmittel für das Eisenoxyd verbraucht wird. Das Endproduct ist ein geschmolzenes weiches Eisen und nicht Stahl. Enthalten nun die ursprünglichen Materialien oder die zugesetzten Eisenschienen Phosphor, so findet sich derselbe ganz in dem geschmolzenen Product. Man hat daher ein phosphorhaltiges geschmolzenes Eisen, dessen Eigenschaften ganz analog denen des phosphorhaltigen gewalzten Eisens sind; allein wie der Gussstahl vorzüglicher ist als der geschmiedete, so ist auch das gegossene Phosphoreisen besser als das gewalzte. Das Eisenwerk von Ferre-Noire nun liefert schon seit 2 Jahren solche Schienen, welche von verschiedenen Eisenbahncompagnien ebenso gern genommen werden als Bessemer-Schienen. Das fertige Metall darf nicht mehr als 0,0015 bis 0,0020 Kohlenstoff und höchstens 0,003 Phosphor enthalten. Innerhalb dieser Grenzen widerstehen die Schienen allen Proben, während ein höherer Kohlenstoff- oder Phosphorgehalt das Fabricat sogleich mehr oder weniger spröde macht. Vf. hält es für einen wahren Fortschritt in der Eisenindustrie, auf dem beschriebenen Wege phosphorhaltige Erze zu brauchbaren Eisenersen verarbeiten zu können. (Bull. Soc. d'Enc. [3] 3. 283.)

Ein neues Verfahren zum Färben mit künstlichem Alizarin, von R. Forster. Von dem Krappextracte unterscheidet sich das künstliche Alizarin in seinen Eigenschaften nur wenig, so dass es ohne viele Umstände und Aenderungen in den Recepten statt des ersteren für Dampfdruckfarben angewendet werden konnte. Anders gestaltete sich das Verhältniss, als man anfing, das künstliche Alizarin auch in der Färberei zu verwenden, wo dasselbe von ihm wesentlich verschiedene Farbmaterialien zu ersetzen hatte, und wo deshalb die einzelnen Operationen erst dem neuen Farbstoff angepasst werden mussten. Zuerst erhielt man mit demselben Färberesultate, welche, was Lebhaftigkeit und Echtheit anbelangt, sehr wenig befriedigten, gleichviel ob mit oder ohne die verschiedenen versuchsweise angewendeten Zusätze gefärbt wurde. Wirklich gute Farben erhielt man erst durch Anwendung des Verfahrens von Mercer, welcher die gefärbte Baumwolle mit Seifelösung imprägnirt, trocknet, dämpft und erst dann der gewöhnlichen Behandlung zum Schönen unterwirft. Da dieses Verfahren aber etwas umständlich ist und bei nicht sehr sorgfältiger Handhabung leicht ein schlechtes Weiss giebt, suchte Vf. dasselbe durch ein einfacheres zu ersetzen, und schon der erste hierauf abzielende Versuch (7. Juni 1873) war vom besten Erfolg begleitet.

Ein Roth, welches dem so schönen und echten Türkischroth gleichkommen soll, muss offenbar neben Thonerde und Farbstoff auch noch Fettsäure enthalten. Beim Türkischroth wird dies erreicht, indem zuerst Oel, dann Thonerde und zuletzt der Farbstoff auf der Baumwolle fixirt wird, während nach dem Mercer'schen Verfahren für Druckkattune, wo wegen der weissen Partien ein Oelen vor dem Bedrucken nicht wohl zulässig ist, zuerst Thonerde, dann Farbstoff u. zuletzt Fettsäure befestigt wird. War es nun nicht möglich, zwei dieser Stoffe in einer Operation zu befestigen? Die mit den alten Farbmaterialien gemachten Erfahrungen sprachen für eine solche Möglichkeit. Thonerde und Farbstoff werden in den Dampfartikeln gleichzeitig auf dem Gewebe fixirt. Da diese Combination in der Färberei selbstverständlich ausgeschlossen ist, die andere Combination aber, das Fett und die Thonerde zusammen zu nehmen, grosse Schwierigkeiten bietet, so versuchte Vf. es mit der dritten, indem er, möglichst wenig von dem Bestehenden abweichend, den aufgedruckten Thonerdemordant mit einer Mischung von Alizarin und Fett ausfärbte, und zwar in folgender Weise. Um eine möglichst feine Vertheilung des Farbstoffes sowohl als der Fettsäure im Farbbade zu erzielen, eine unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Färbung, wird die nöthige Menge Alizarin mit Hülfe von etwas Seife in dem zum Färben bestimmten Wasser gelöst und hernach mit Schwefelsäure neutralisirt. Die in äusserst feinen Flocken abgeschiedene Mischung von Alizarin und Fettsäure färbt sich sehr leicht an und liefert sehr lebhafte und echte Farben, und zwar nicht blos ein schönes Roth und Rosa, sondern auch ein gutes Violet. Die richtige Neutralisation ist ohne Messapparate sehr leicht zu finden, da die Farbe und die Grösse der Flocken im Bade hierfür genügende Anhaltspunkte bieten, wie überhaupt das ganze Verfahren den Vortheil grosser Einfachheit u. leichter Ausführbarkeit für sich hat.

Eine theoretische Erklärung der bei diesem Verfahren Statt findenden chemischen Vorgänge behält sich Vf. für eine spätere Mittheilung vor. (Pol. J. 219. 539.)

Photomechanischer Druck. Alle zur Wiedergabe von Halbton benutzten photomechanischen Druckverfahren haben gemeinsame Grundlage mit dem Kohleverfahren, nämlich die Unlöslichkeit der mit doppeltchromsaurem Alkali versetzten und der Wirkung des Lichtes unterworfen gewesenen Gelatine. Die solcher Art unlöslich gewordene Gelatine vermag auch nicht mehr im Wasser anzuschwellen. Es giebt noch andere Mittel, die Gelatine unlöslich zu machen, z. B. Zusatz von Chromalaun, Tannin, Quecksilberchlorid und gewissen Harzen, aber hierdurch verliert die Gelatine nicht die Fähigkeit, Wasser aufzusaugen. Wird eine aus Gelatine, doppelt chromsaurem

Kali und Chromalaun bestehende Schicht dem Lichte unter einem Negative exponirt, und dann in Wasser getaucht, so ist sie im Wasser gänzlich unlöslich; da wo das Licht gewirkt, hat die Gelatine die Kraft verloren, Wasser aufzusaugen, wo kein Licht gewirkt hat, absorbirt sie Wasser. Geht man mit einer lithographischen Farbwalze darüber, so wird die Farbe von den nassen Theilen abgestossen und hängt sich nur an die belichteten Stellen. Von einem so eingewalzten Bilde kann durch Druck eine Copie auf weissem Papiere erhalten werden. Der Halbton des Negativs wird ganz genau nach Verhältniss der Lichtwirkung wiedergegeben.

Das *Heliotyp-Verfahren* ist (in England) patentirt und Eigenthum der Heliotyp-Company, Westminster. In diesem Verfahren wird eine Gelatineschicht auf Glas hergestellt, nach dem Trocknen vom Negative abgestreift und in bekannter Weise gedruckt. Die richtige Herstellung der Schicht ist von grösster Wichtigkeit. Die Glasplatte, am besten Spiegelglas, muss ganz eben und auf einer Seite matt geschliffen sein.* Diese matte Seite reibt man mit einer Auflösung von Wachs in Aether sorgfältig ein und polirt mit etwas Aether oder Weingeist nach, bis die Oberfläche ein gleichartiges, fast polirtes Aussehen hat. Vor dem Gebrauche wird die Scheibe (matte Seite nach oben) auf einen Niveauständer gelegt und in ganz wagerechte Lage gebracht. Die Platten sind 22 × 16 Zoll gross.

Vorschrift Nr. 1: Gelatine (Nelson's) $1^1/_2$ Unzen, Glycerin 1 Drachme, Wasser 12 Unzen. Man lässt vorher die Gelatine in dem kalten Wasser anschwellen; dann löst man sie durch Erwärmen und setzt das Glycerin hinzu. Die Gelatine darf nicht über 37° R. erwärmt werden; man muss sie so lange umrühren, bis die Flüssigkeit gleichmässig geworden.

Die empfindlichmachende Flüssigkeit bereitet man wie folgt:

	im Sommer	im Winter
Doppeltchromsaures Kali	22 Gran	30 bis 40 Gran
Chromalaun	15 „	15 bis 7 „
Wasser	12 Drachm.	12 Drachmen.

Diese vorher auf 30° R. erwärmte Lösung wird der Gelatine kurz vor dem Gebrauche und in demselben Gefässe, woraus das Auftragen auf die Platte geschieht, zugefügt und gut damit gemischt. Ueber das Gefäss bindet man ein Stück Mouslin und hierdurch lässt man die Gelatine auf die Platte fliessen. Wenn die Platte damit bedeckt u. die Gelatine erstarrt ist, legt man sie in einen Trockenkasten, durch den ein Luftstrom von 19° R. Wärme geht. Die Schicht trocknet in 24—48 Stunden vollständig und bleibt acht Tage und länger brauchbar. Der Trockenkasten muss mit tief orangegelben Scheiben versehen und gut ventilirt sein.

Die andere nunmehr folgende Vorschrift liefert eine undurchsichtige weisse Schicht.

Vorschrift Nr. 2. Gelatine 2 Unzen, Glycerin 3 Drachmen, Wasser 9 Unzen. Man bereitet die Lösung wie oben; eben vor dem Gebrauche setzt man 5 Unzen abgerahmte Milch (die man vorher erwärmt hat) hinzu und rührt gut durch. Dann setzt man wie oben die empfindlichmachende Lösung zu:

	im Sommer	im Winter
Doppeltchromsaures Kali	22 Gran	30 Gran
Chromalaun	$7^1/_2$ „	5 „
Wasser	12 Drachmen	12 Drachm.

Wenn die Schicht trocken geworden, hebt man die Kanten mit einem Federmesser ab und streift die Schicht von der Platte herunter. Am besten lässt man sie eine halbe Stunde an einem Orte liegen, dessen Temperatur und Trockenheit demjenigen entspricht, wo die Belichtung Statt finden soll. Dies sichert das Negativ im Copirrahmen vor Beschädigung. Man legt die Schicht auf ein mit schwarzem Sammet bezogenes Brett, und zwar die Seite nach oben, die auch auf der Glasplatte nach oben gerichtet war. Vom Rande der Schicht schneidet man zwei schmale Streifen ab, die man aufeinander legt, und im Copirrahmen unter einem schwarzen Papiere, aus dessen Mitte eine Figur ausgeschnitten ist, dem Lichte ausgesetzt, gleichzeitig mit der auf dem schwarzen Sammet liegenden Schicht. Wenn sich auf dem zu unterst liegenden Streifen das Bild der Figur zeigt, nimmt man die Schicht herein und legt sie auf das Negativ (es muss ein verkehrtes Negativ sein), die Schichtseite, die bei der Präparation am Glase war, in Berührung mit der Negativschicht. Es ist besser, wenn man im Negative den nicht zum Bilde gehörenden Rand gut bedeckt, so dass er im Abdrucke weiss kommt.

---

*Hat man kein mattes Glas, so dient auch polirtes. Dies muss aber mit Rohcollodion übergossen werden (gleiche Theile Alkohol und Aether und $1^1/_2$ p. c. Wolle, die eine feste Schicht liefert).

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 33. **Chemisches** 16. August 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Hippursäurebildung im Körper des Herbivoren bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel, von Dr. H. Weiske. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

de Saint-Venant, Ueber die *atomistische Constitution* der Körper. (C. r. **82.** 1223.)

H. C. Vogel, Ueber die *Veränderung der Tonhöhe* bei Bewegung eines tönenden Körpers. (Pogg. Ann. **158.** 287.)

H. Buff, Ueber die *Fähigkeit der Luft und des Wasserstoffgases, die Wärme zu leiten und deren Strahlen durchzulassen.* (Pogg. Ann. **158.** 177.)

Y. Villarceau, Ueber die theoretische und experimentelle Bestimmung des *Verhältnisses der beiden spec. Wärmen in den vollkommenen Gasen, deren Moleküle einatomig sind.* (C. r. **82.** 1127. 1175.)

Berthelot macht zu der ersten der vorstehend citirten Mittheilungen Bemerkungen über die wirkliche *Existenz einer einatomigen Materie.* (C. r. **82.** 1129.)

Th. Hoh, Die *thermische Ausdehnung der Mischungen von Wasser und Alkohol.* (Pogg. Ann. **158.** 334.)

W. Beetz, Ueber *anomale Angaben des Goldblatt-Elektroskopes.* (Poggend. Ann. **158.** 320.)

P. Silow, Ueber die *Dielektricitätsconstante der Flüssigkeiten* (2. Aufsatz). (Poggend. Ann. **158.** 305.)

A. Peters, Nachträgliche Mittheilungen über die *Bilder elektrischer Funken.* (Pogg. Ann. **158.** 174.)

G. Salet, Ueber das *Spektrum des Stickstoffes* und das der alkalischen Metalle. (Pogg. Ann. **158.** 327.)

K. Exner, Ueber *Interferenzerscheinungen*, welche durch zwei getrübte Flächen erzeugt werden. (Pogg. Ann. **158.** 314.)

C. Lea, Ueber die *Empfindlichkeit des Bromsilbers für grüne Strahlen*, modificirt durch die Gegenwart anderer Substanzen. (Sill. Amer. Journ. [3] **11.** 459.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Bildung und die Zersetzung binärer Verbindungen durch elektrische Entladungen.* Man weiss seit langer Zeit, dass sich Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse des elektrischen Funkens verbinden. Doch ist die hierbei entstandene Ammoniakmenge so gering, dass man keine Verminderung des Gasvolumens beobachtet. Bringt man aber in das Gasgemenge eine Blase Chlorwasserstoff, so entstehen sogleich reichliche Salmiaknebel. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie noch $^1/_{1000}$ Mgrm. Ammoniak anzeigt. Lässt man den Funken bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure auf das Gasgemenge einwirken, so kann man leicht eine beträchtlichere Menge Ammoniak gewinnen, wenn man den Versuch hinreichend lange fortsetzt. Chabrier und Thenard haben gezeigt, dass die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff auch unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen Statt findet. Vf. hat die Grenze dieser Reaction

zu messen gesucht und dieselbe höher gefunden als beim elektrischen Funken. Die Menge des Ammoniaks stieg bis ungefähr 3 p. c. eines normalen Stickstoff- und Wasserstoffgemenges, während sie bei Anwendung des Funkens nur einige Hunderttausendstel beträgt. Auch die Zersetzung des Ammoniaks durch dunkle Entladung hält bei derselben Grenze inne. — *Stickoxydul* wird nach einigen Stunden durch dunkle Entladungen zum grösseren Theile in freien Stickstoff und Sauerstoff zersetzt, von welchem ein Theil frei bleibt, während der andere grössere Theil durch das Quecksilber, welches den Apparat abschliesst, absorbirt wird. — *Stickoxyd* giebt freien Stickstoff, freien Sauerstoff und Stickoxydul; der Sauerstoff wirkt seinerseits auf überschüssiges Stickoxyd und giebt salpetrige Dämpfe, welche das Quecksilber angreifen und die bekannten Producte geben. — *Schwefelwasserstoff* wird in Wasserstoff, Wasserstoffpolysulphid und freien Schwefel zersetzt:

$$8HS = 7H + HS_x + (8-x)S.$$

Selenwasserstoff verhält sich ganz analog. — *Phosphorwasserstoff* zersetzt sich nach der Gleichung: $2PH_3 = 5H + P_2H$. — *Fluorbor* und *Fluorsilicium* bleiben unverändert. — *Schweflige Säure* wird theilweise in freien Sauerstoff und Schwefel (unlöslich in Schwefelkohlenstoff) zersetzt — *Cyan* giebt rasch Paracyan. — *Kohlenoxyd* giebt das von Brodie entdeckte *Kohlenstoffsuboxyd*, C_6H_6, welches von der Weinsäure um die Elemente des Wassers differirt: $C_6H_6O_{12} - 3H_2O_2 = C_6O_6$. Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung $2C_3O_2 = C_3O_4 + C_6O_6$. Es ist ein amorpher Körper, sehr löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether u. reagirt sauer. Er giebt mit Silbernitrat (ohne Reduction), mit Bleiacetat u. mit Barytwasser braune amorphe Verbindungen, erinnernd an die braunen Substanzen, welche man erhält, wenn man bei niedriger Temperatur auf nassem Wege die verschiedenen Kohlenarten oxydirt. Das Kohlenstoffsuboxyd zersetzt sich bei 300—400° in einer Atmosphäre von Stickstoff unter Entstehung gleicher Volumen von Kohlensäure u. Kohlenoxyd und eines neuen dunkelbraunen Oxydes $C_{16}O_6$:

$$3C_6O_6 = 2(C_2O_4 + C_3O_2) + C_{16}O_6.$$

Letzteres ist bei höherer Temperatur unter Entstehung einer immer noch sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindung zersetzbar. Diese successive Desoxydation des Kohlenstoffes erinnert an die pyrogene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe und der Metalloxyde. — Das *Methan*, C_2H_4, das *Aethylen*, C_4H_4, das *Aethylenhydrür*, C_4H_6 geben *Acetylen*, C_4H_2 (in geringer Menge wie immer), freien Wasserstoff und polymere harzartige Kohlenwasserstoffe. Die Zersetzungsproducte des Methans besitzen einen Terpentin ähnlichen Geruch, aber die Menge der dabei auftretenden Flüssigkeit ist zu gering, um analysirt zu werden. Mit Aethylen erhält man die von Thenard bereits angegebene flüssige Verbindung, deren Zusammensetzung dem Atomverhältnisse $C_{20}H_{16,6}$ entspricht. Zu gleicher Zeit entsteht etwas Aethylenhydrür. Reines Aethylenhydrür seinerseits giebt umgekehrt ein wenig Acetylen und Aethylen. Unter diesen Kohlenwasserstoffen stellt sich also ein Gleichgewichtszustand her, der aber durch Condensationsphänomene gestört wird. Im Allgemeinen ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die dunkeln elektrischen Entladungen ebenso wie der elektrische Funken zusammengesetzte Verbindungen in ihre Elemente auszulösen vermögen, wobei sich gewisse Gleichgewichtszustände herstellen. Bei Anwendung dunkler Entladungen verbindet sich ein Theil der verschiedenen Elemente mit der ursprünglichen Verbindung selbst zu condensirten Producten, welche sich wegen ihrer Beständigkeit und der ausserordentlich kurzen Dauer der Entladung einer weiteren Zersetzung entziehen, während die etwas längere Dauer des Funkens und die dabei auftretende Erhitzung im Allgemeinen die Bildung solcher Condensationsproducte weniger begünstigen. Indess verwandelt sich, wie Vf. früher gezeigt, bei der Zersetzung des Methans durch den Funken doch ungefähr $^1/_{10}$ desselben in condensirte Kohlenwasserstoffe. Im Princip haben beide Reactionen die gleiche Wirkung, aber die ungleiche Dauer der Erhitzung scheint die Ursache der erwähnten Verschiedenheiten zu sein. (C. r. **82**. 1360.)

3. Anorganische Chemie.

Ant. Guyard (H. Tamm), Ueber *Siliciumplatin*. Winckler hat die Verbindung $PtSi_3$ durch Schmelzen von Silicium mit Platin unter einer Decke von Kryolith erhalten. Diese Zusammensetzung erscheint abnorm, wenn man sie mit den Verbindungen des Platins mit den übrigen Metalloiden vergleicht. Wenn man den Versuch etwas modificirt, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Platinschwarz und krystallisirtem, zu Pulver zerriebenen Silicium oder 2 Thle. Platin und 1 Thl. Silicium in einem Tiegel aus Retortenkohle, den man mit einem Kohlendeckel verschliesst, auf Rothgluth erhitzt, so erfolgt die Verbindung mit Lebhaftigkeit. Das Product ist eine weisse, krystallinische, metallisch aussehende, leicht pulverisirbare Masse. Diese giebt bei der Analyse die Formel Pt_2Si. (Bull. Soc. Chim. Par. [N S.] **25**. 510.)

J. M. Eder, Ueber die *Doppelverbindungen der Haloidsalze des Cadmiums* und über *ihre Umwandlung beim Jodiren des Collodions*. Vf. hat eine Reihe dieser Doppelsalze dargestellt, analysirt und die Löslichkeit derselben in Wasser, Alkohol, Aether und Alkohol-

äther bestimmt. In folgender Tabelle sind die Formeln und die Löslichkeiten zusammengestellt; dabei sind zugleich die entsprechenden Zahlen über die einfachen Haloidverbindungen des Cadmiums und der Alkalien zur Vergleichung mit aufgeführt:

Verbindung	Formel	Wasser	Alkohol abs. Dichte 0,794	Aether Dichte 0,729	Alkoholäther 1 Vol. : 1 Vol.
Bromcadmium	$CdBr_2.4H_2O$	0,94	3,4	250	16
Brommonium	NH_4Br	1,29	31,5	890	112
Brommatrium	$NaBr.2H_2O$	1,10	15,9	1200	—
Bromkalium	KBr	1,62	750	5000	1700
Jodcadmium	CdJ_2	1,13	0,98	3,6	2,0
Jodammonium	NH_4J	0,60	4,0	210	20
Jodnatrium	$NaJ.2H_2O$	0,55	12,0	360	—
Jodkalium	KJ	0,7	68,3	370	120
Einfach-Ammonium-Cadmiumbromid	$2NH_4Br.2CdBr_2.H_2O$	0,73	5,3	280	24
Vierfach-Ammonium-Cadmiumbromid	$4NH_4Br.CdBr_2$	0,96	zerfällt damit		
Einfach-Natrium-Cadmiumbromid	$2NaBr.2CdBr_2.5H_2O$	1,04	3,7	190	—
Einfach-Kalium-Cadmiumbromid	$KBr.CdBr_2.H_2O$	0,79	zerfällt damit		
Vierfach-Kalium-Cadmiumbromid	$4KBr.CdBr_2$	1,40	zerfällt damit		
Einfach-Ammonium-Cadmiumjodid	$2NH_4J.2CdJ_2.H_2O$	0,90	0,88	2,4	—
Zweifach-Ammonium-Cadmiumjodid	$2NH_4J.CdJ_2.2H_2O$	0,58	0,70	8,9	1,8
Zweifach-Natrium-Cadmiumjodid	$2NaJ.CdJ_2.6H_2O$	0,63	0,86	10,1	—
Einfach-Kalium-Cadmiumjodid	$KJ.CdJ_2.H_2O$	0,94	—	—	—
Zweifach-Kalium-Cadmiumjodid	$2KJ.CdJ_2.2H_2O$	0,73	1,4	24,5	4,5

In Bezug auf die Bemerkungen über die Jodirung des Collodions verweisen wir auf das Original. (Phot. Correspondenz. **13**. 83.)

A. Joly, Ueber *Verbindungen des Niobs und Tantals mit Stickstoff und Kohlenstoff*. Wöhler und St.-Claire Deville haben gezeigt, dass ein Gemenge von Titansäure u. Kohle bei heller Rothglühhitze Stickstoff absorbirt und dass hierin ein Hinderniss zur Reindarstellung des Metalles liegt. Später hat Deville für das Niob dasselbe gethan. Als Vf. diese Versuche unter verschiedenen Umständen wiederholte, fand er, dass sich das Metall bei höherer Temperatur mit Kohlenstoff verbindet, welcher den Stickstoff theilweise auszutreiben vermag. Erhitzt man in einem Kohletiegel ein Gemenge von Niobsäure u. kohlensaurem Natrium zu heller Rothglühhitze, so erhält man als Rückstand eine olivenfarbene krystallinische Masse, welche, wenn man sie 6—7 Stunden lang bei Nickelschmelzhitze erhält, in lange, sehr glänzende, grauviolette Nadeln übergeht. Bei niedrigeren Temperaturen und bei kürzerer Dauer des Versuches erhält man intermediäre Producte. Alle enthalten Stickstoff und Kohlenstoff, und die Menge des letzteren nimmt mit der Dauer und der Temperatur des Versuches zu. Mit Chlor geben diese verschiedenen Producte Niobchlorür ohne Spuren von Oxychlorür, woraus hervorgeht, dass der Sauerstoff vollständig ausgetrieben war. Zugleich bildet sich Kohlenstoffsesquichlorid und der Rückstand besteht aus fein vertheilter Kohle. Kupfer- oder Bleioxyd werden, wenn man sie damit erhitzt, unter Erglühen reducirt. Dieses Verhalten könnte zur Bestimmung des Stickstoffes dienen. Beim Glühen an der Luft entsteht Niobsäure und die Oxydation ist um so rascher, je reicher die Verbindung an Stickstoff ist; die bei sehr hoher Temperatur erhaltenen Krystalle entzünden sich nur in reinem Sauerstoffe. Die Analyse ergab, dass man es hier mit Gemengen zu thun hat, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzen NbN und NbC schwankt. — Tantalsäure giebt unter den gleichen Bedingungen TaN und TaC, doch mit dem Unterschiede, dass die schöne messinggelbe Verbindung, welche bei Stahlschmelzhitze entsteht, nur noch 0,70 p. c. N ($TaC + \frac{1}{10}TaN$) enthält. Die Kohlung des Tantals gelingt daher leichter als die des Niobs. (C. r. **82**. 1195; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 506.)

4. Organische Chemie.

Grimaux, Bemerkungen zu der Arbeit von Klimenko über die *Einwirkung von Brom auf Milchsäure*. Dieser Chemiker erhielt durch Behandlung von Milchsäure in ätherischer Lösung mit Brom einen Körper von der Formel $C_6H_8Br_2O_3$, welchen er für eine Verbindung von Lactid und Bromal ansieht (vergl. S. 309). Vf. erhielt früher durch Einwirkung von Brom auf Milchsäure in wässeriger Lösung Tribrombrenztraubensäure und demnach er-

scheint es ihm wahrscheinlich, dass der von Klimenko erhaltene Körper der Aethyläther jener Säure ist, sowohl weil er in der Zusammensetzung damit übereinstimmt, als auch durch Alkalien in Bromoform und Oxalsäure gespalten wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 337.)

E. Klimenko hat, um hierüber zu entscheiden, die *Bildung des Lactidbromals* auf synthetischem Wege auszuführen versucht, indem er Bromal und Milchsäure aufeinander einwirken liess. Hierbei erhielt er Krystalle, die die Eigenschaften desselben Körpers besassen, welchen er schon früher erhalten hatte; auch die Analysen haben zu der Formel $C_5H_5Br_3O_3$ geführt. Hiernach wird die in der vorigen Notiz von Grimaux aufgestellte Ansicht hinfällig. (Ber. Chem. Ges. **9**. 967.)

C. Neubauer, *Darstellung von chemisch reinem Traubenzucker.* Ein sehr vorzügliches Resultat erhält man nach dem Verfahren von Schwarz (1872. 696), welches darauf beruht, dass mit wenig Salzsäure versetzter 80procent. Alkohol schon in der Kälte ganz erhebliche Mengen von reinem Rohrzucker nach und nach auflöst, nach längerem Stehen aber chemisch reinen Traubenzucker in undeutlichen Warzen massenhaft ausscheidet. Zweckmässig verfährt man in folgender Weise: 500—600 C.-C. Alkohol von 80 p. c. versetzt man mit 30 bis 40 C.-C. rauchender Salzsäure und trägt in diese Mischung fein gepulverten weissen Rohrzucker nach und nach ein. Hört das Lösungsvermögen in der Kälte nach erneuertem Zusatze von Rohrzucker und wiederholtem Umschütteln allmälig auf, oder beginnt bereits der gebildete Traubenzucker sich auszuscheiden, so giesst man die Flüssigkeit von etwa noch vorhandenem Rohrzucker ab und überlässt sie in einem verschlossenen Glase der Krystallisation. Ist diese beendigt, so sammelt man den auskrystallisirten Traubenzucker auf einem Filter, wäscht mit Weingeist bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus u. lässt die Krystalle sodann auf Fliesspapier an der Luft vollständig trocken werden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so krystallisirt man aus kockendem absoluten Alkohol um und erhält so ein Präparat von vorzüglicher Reinheit. Die saure alkoholische Mutterlauge sättigt man darauf in der Kälte abermals mit gepulvertem Rohrzucker, worauf man nach einiger Zeit eine zweite Krystallisation von reinem Traubenzucker erhält. Schliesslich färbt sich die Alkohollösung am Lichte gelblich, ja schwach bräunlich, allein sie wird dadurch zur weiteren Darstellung von reinem Traubenzucker nicht unbrauchbar; Vf. benutzt ein und dieselbe Alkoholmischung schon über 1½ Jahr zur Darstellung des Traubenzuckers. (Pharm. Centralh. **17**. 219.)

P. Miquel, Ueber die *Einwirkung der Fettalkohole auf Benzoylsulphocarbimid*, $CSNC_7H_5O$. Hierbei findet schon in der Kälte directe Verbindung Statt und es bilden sich Körper von d. Formel $CS\langle^{NHC_6H_5O}_{OR}$, wo R das Radical eines einatomigen Alkoholes ist. Diese Aether der Benzoylsulphocarbaminsäure vermögen mit Alkalien Salze zu bilden; der Imidwasserstoff hat durch die Nähe des Säureradicales gewissermaassen saure Natur angenommen. Die Aethylverbindung ist mit den von Lossner bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf eine alkoholische Kaliumsulphocyanatlösung erhaltenen Körper identisch. Lossner hatte die Formel $CO\langle^{N.C_7H_5.C_7H_5O}_{SH}$ aufgestellt, welche jedoch mit der so einfachen Bildung aus Benzoylsulphocarbimid und Alkohol schwer in Einklang zu bringen ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 434; Ber. Chem. Ges. **9**. 727.)

P. Miquel, Ueber das *Sulphocyansilicium*. Chlorsilicium zersetzt sich mit Sulphocyanblei in der Kälte oder bei gelinder Wärme nach der Gleichung

$$(CNS)_4Pb_2 + SiCl_4 = (CNS)_4Si + 2PbCl_2.$$

Das Sulphocyansilicium erhält man beim Destilliren des Rohproductes als eine Flüssigkeit, welche rasch zu langen Krystallnadeln erstarrt. Diese lieferten bei der Analyse Zahlen, welche der gegebenen Formel entsprechen. Das Sulphocyansilicium scheint sich an trockner Luft nicht zu verändern. Die geringste Feuchtigkeit aber zersetzt es zu Kieselsäure und Rhodanwasserstoffsäure. Daher verlangt seine Behandlung grosse Vorsicht. Es schmilzt bei 241° und siedet bei 300°. Der Dampf brennt mit einer Lilaflamme unter Abscheidung von K eselsäure. In Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. In Kali löst es sich langsam unter Entstehung von Silicat und Sulphocyanür. Durch wässeriges Ammoniak wird es sofort unter Erwärmung zersetzt, wobei gelatinöse Kieselsäure und Sulphocyanammonium entsteht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 501.)

P. T. Austen, Ueber *Dinitroparadibrombensole* und deren Derivate: α-Dinitroparadibrombenzol und Nitroparadibromanilin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 621.)

P. Griess, Neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen*. 3. Mitth.: Ueber Phenoldidiazobenzol und diesem analoge Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 627.)

J. Annaheim, Ueber *Dibrom-* und *Dijoddinitroxysulphobenzid*. Schon früher ist dem Vf. aufgefallen, dass, während im Oxysulphobenzid von den direct an Kohlenstoff gebundenen vier Atomen Wasserstoff je zwei durch Chlor, Brom und Jod substituirt werden, sich bei Methyl- und Aethyloxysulphobenzid nur je eins durch genannte Elemente ersetzen lässt, und dass endlich bei den Nitroderivaten letztgenannter Verbindungen, z. B. Nitroamyl-

oxysulphobenzid, die Halogene gar nicht mehr einwirken. Die Substitution der Hydroxylwasserstoffe durch Alkoholradicale hat also das Oxysulphobenzid gegen die Einwirkung der Salzbildner widerstandsfähiger gemacht. Ist das richtig, so müssen sich, da es ein Tetrachlor-, Brom- u. Jodoxysulphobenzid giebt, im Dinitroxysulphobenzid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2OH\\C_6H_3NO_2OH\end{matrix}\right\}SO_2$, noch zwei und nur zwei Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod ersetzen lassen. Die angestellten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt.

Der Verf. gewann das erwartete Dibromdinitroxysulphobenzid, $\left.\begin{matrix}C_6H_2BrNO_2OH\\C_6H_2BrNO_2OH\end{matrix}\right\}SO_2$, indem er das Dinitroxysulphobenzid mit Brom auf dem Wasserbade eindampfte und mit kohlensaurem Natrium zum Krystallisiren brachte. Das Natriumsalz $C_6H_2BrNO_2ONa_2SO_2$, $2(H_2O)$ krystallisirt in feinen, gelbrothen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure aus. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, jedoch leicht löslich in siedendem Eisessig, woraus sie sich wieder in weissen bis strohgelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Schmilzt bei 284—285°. — Auf ähnliche Weise wird auch das Dijoddinitroxysulphobenzid ($C_6H_2JNO_2OH_2)SO_2$ gewonnen, dasselbe scheidet sich in orangerothen Nadeln aus, ist unlöslich in Wasser und Weingeist, leicht löslich in siedendem Eisessig, daraus in feinen Nadeln sich abscheidend; schmilzt bei 294—295°. Das Natriumsalz krystallisirt ebenfalls mit zwei Wasser. Aus diesen Thatsachen lässt sich schliessen, dass auch ein Tetranitroxysulphobenzid $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)OH\\C_6H_2(NO_2)OH\end{matrix}\right\}$ möglich ist. Der Vf. hat bereits mit der Herstellung dieser Verbindung begonnen und wird demnächst darüber berichten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 660.)

Grimaux, Ueber den *Terephtalaldehyd* $C_6H_4(COH)_2$. Derselbe wurde erhalten durch Erhitzen von Paratolylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, mit Bleinitrat und Wasser. Er krystallisirt in feinen weissen bei 114—115° schmelzenden Nadeln, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 337.)

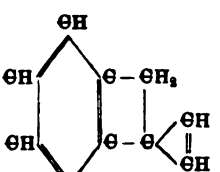
G. Schultz, Ueber *Diphenyl* und *Diphenylin*. Vf. beschreibt zuvörderst einen Apparat zur Darstellung von Diphenyl nach der Berthelot'schen Methode, welcher befriedigende Resultate giebt. — Beim Behandeln des Diphenyls mit rauchender Salpetersäure entstehen nach Fittig 2 Dinitrodiphenyle: das Diparanitrodiphenyl (Schmelzp. 233°) und das Isodinitrodiphenyl (93,5°). Den ersten Körper hat Fittig durch Reduction in Benzidin oder Diamidodiphenyl übergeführt. Ein Isomeres des Benzidins hat Vf. nun durch Reduction des Isodinitrodiphenyls resp. des Isoamidonitrodiphenyls durch Zinn und Salzsäure erhalten. Er nennt diesen neuen Körper *Diphenylin*. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in grossen glänzenden Blättern (Schmelzp. 53°) und bildet krystallinische Salze, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnen. Es wird wie das isomere Benzidin von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Kaliumdichromat, übermangansaures Kalium und Chlor fällen selbst aus verdünnten Lösungen seiner Salze braunschwarze Niederschläge. (Ber. Chem. Ges. **9**. 547.)

G. Schultz, Ueber die Bildung von *Naphtalin aus Terpentinöl*. Leitet man Terpentinöl durch eine glühende Röhre, so wird dasselbe unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoffentwickelung in verschiedene Kohlenwasserstoffe verwandelt, von denen Vf. bis jetzt nur Naphtalin constatirt hat. Unterwirft man die in der Vorlage gesammelten Producte der fractionirten Destillation, so erstarren die bei 230—260° übergehenden Antheile bald zu einem Brei, aus dem man durch Filtriren und Absaugen und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol einen Kohlenwasserstoff erhält, welcher Naphtalin ist. Der so gewonnene Körper zeigte den Schmelzpunkt 80°, siedet bei 217° und gab mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **9**. 548.)

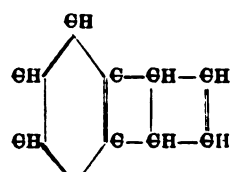
W. Städel, *Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 562.)

F. Wreden, Ueber die *Constitution des Naphtalins*. Vf. giebt dem Naphtalin die Structurformel I und hält die Existenz eines isomeren Naphtalins mit der Structurformel II für möglich:

I



II



Er führt noch die Gründe für diese Annahme an. (Ber. Chem. Ges. **9**. 590.)

R. Ebert und **V. Merz**, Ueber *zwei Disulphosäuren des Naphtalins* und einige ihrer Derivate. (Ber. Chem. Ges. **9**. 592)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Hüfner, Ueber die *Zusammensetzung und den muthmasslichen Ursprung eines aus einem pyämischen Abscesse aufgefangenen Gases.* — Vf. hatte Gelegenheit, ein Gas zu sammeln, welches sich, wie es schien, aus einem grossen links oben auf dem Thorax befindlichen Abscesse bei einer Pyämisch-Kranken entwickelt hatte. Die Auffangung geschah mit aller Vorsicht, und die Analyse ergab 1,05 Kohlensäure (+ Schwefelwasserstoffgas), 14,50 Sauerstoff und 84.45 Stickstoff. Analysen derartiger Gasgemenge liegen bis jetzt nur drei vor, welche von Dressler in Prag ausgeführt worden sind. Die von diesem untersuchten Gase stammten das erste aus einem abgesackten peritonäalen eitrigen Exsudate, das zweite aus einer Ovarialcyste, das dritte aus einer Cyste der Schilddrüse. Alle drei Gase ergaben zwar eine abweichende procentische Zusammensetzung sowohl untereinander als von dem des Vf's., allein sie enthalten alle Kohlensäure und Stickgas, erstere zwischen 10,31 und 14,0 p. c., letzteres zwischen 84,0 und 86,95 p. c. Sauerstoff ist in dem einen von Dressler untersuchten Gase gar nicht, in den anderen beiden zu 0,83 und 2,15 p. c. vorhanden, während Vf. 14,50 p. c. fand. Es zeigt sich hiernach, dass der Sauerstoff in einem gewissen umgekehrten Verhältniss zu der Menge der im Gase gleichzeitig aufgefundenen Kohlensäure steht. — Was den Ursprung aller vier Gase anlangt, so steht Vf. nicht an, entgegen der von Dressler vertretenen Ansicht die Vermuthung auszusprechen, dass das Gas lediglich und allein von einem irgendwie erfolgten Eintritte von athmosphärischer Luft, mit nachfolgendem Oxydationsprocesse herrührt. Die Annahme Dressler's, dass das gefundene Stickgas ein Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Materie sei, scheint nach den kürzlich vom Vf. mitgetheilten Erfahrungen (S. 423) zweifelhafter als je. Es drängt sich im Gegentheile immer mehr die Ueberzeugung auf, dass, wo man auch bei physiologischen oder pathologischen Zersetzungsprocessen freiem, gasförmigem Stickstoffe begegnen mag, derselbe immer nur als ein Eindringling von aussen, d. h. als ein Körper atmosphärischen Ursprungs zu betrachten ist. Aufgabe der pathologischen Anatomie wird es bleiben, das wie zu erforschen oder den Weg, auf welchem atmosphärische Luft in Cysten oder Abscesse gelangen kann. (Journ prakt. Chem. [N. F.] **13**. 326.)

A. Müntz, Untersuchungen über die *Lebensfunctionen der Pilze:* 1) Zuckerartige Substanz darin, 2) Identität der Trehalose und der Mycose, 3) Respiration der Pilze. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 56; C.-Bl. 1875. 53. 118)

J. A. Barral, Ueber die *Wässer im südlichen Frankreich vom agriculturchemischen Standpunkte* aus betrachtet. (C. r. **82**. 1311.)

Th. Schlösing, Ueber die *Fixation des atmosphärischen Stickstoffs durch die Ackererde.* In einer früheren Mittheilung (1875, 133) hat Vf. die Ideen entwickelt, welche ihn veranlasst haben, die von ihm seit längerer Zeit in Angriff genommenen Untersuchungen über das atmosphärische Ammoniak auszuführen. Er erinnerte daran, dass die Verbindungen des Stickstoffs während ihres Kreislaufes zwischen den Reichen der Natur gewisse Verluste erleiden, welche einen Ersatz verlangen; dass der einzige bis jetzt constatirte Ersatz in der directen Verbindung des atmosphärischen Stickstoffs und Sauerstoffs unter dem Einflusse der elektrischen Entladung zu erblicken sei und dass also die Elektricität ebenso wie die Wärme und das Licht einen Antheil an der Unterhaltung des Lebens habe. Er bemerkte ferner, dass die Continente namentlich die Nitrificatoren seien, von denen aus der gebildete Salpeter in das Meer geführt werde und sich dort in Ammoniak zersetze. In diesem Zustande besitzt der Stickstoff die günstigste Form der Vertheilung: indem er aus dem Meer in die Luft übergeht, wird er über alle Theile des Erdkörpers verbreitet. Die Pflanzen und der fruchtbare Boden nehmen das Ammoniak wieder auf und so erklärt sich die Unterhaltung des natürlichen Wachsthums und andererseits der fördernde Einfluss stickstoffhaltiger Düngemittel bei der Bodencultur, wenn diese nicht in zu grossen Massen angewendet werden. Diese Erwägungen führten den Vf. nothwendig zu einer Theorie, ganz verschieden von derjenigen, welche Deherain aufgestellt hat, nach welcher die fruchtbare Erde bei ihrer Wechselbeziehung zu Luft, Wasser, Pflanzen und Dünger mehr gebundenen Stickstoff verliert, als sie aufnimmt, welches Deficit dann durch Fixation des gasförmigen Stickstoffs aus der Atmosphäre gedeckt werde. Der wahre Beweis für diese Theorie würde erbracht sein, wenn sich darthun liesse, dass ein nackter Boden in einer von Stickstoffverbindungen vollkommen freien Atmosphäre an Stickstoffgehalt zunimmt. Dieser Beweis aber ist bis jetzt nicht beigebracht worden, vielmehr hat Boussingault (S. 343) im Gegentheile gezeigt, dass verschiedene Erden 10 Jahre lang in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aufbewahrt keine Zunahme ihres Stickstoffgehaltes zeigen. Anstatt die Stickstoffzunahme in der Erde selbst nachzuweisen, hat Deherain zahlreiche Versuche ausgeführt, um zu zeigen, dass der gasförmige Stickstoff durch verschiedene organische Substanzen gebunden werden könne. Vf. hat, um sich selbst über diese Thatsachen ein richtiges

Urtheil zu schaffen, die Mehrzahl jener Versuche wiederholt und dabei alle Fehlerquellen möglichst zu vermeiden gesucht.

Versuche in geschlossenen Röhren. Eine Röhre wurde an ihrem oberen Ende verengt und successive mit ausgekochten Lösungen von Natron und Traubenzucker beschickt; hierauf zog man die verengte Stelle aus, stellte die noch offene Röhre in Wasser, dessen Temperatur gemessen wurde, schloss dann die Oeffnung mittels des Löthrohres und erhitzte das Ganze längere Zeit. Nach völligem Erkalten wurde die Luft extrahirt, die ausgepumpte Röhre unter Quecksilber geöffnet und durch das aufgestiegene Quecksilber das Volumen der Luft bestimmt. Das extrahirte Gas wurde eudiometrisch untersucht. Man erhielt folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Traubenzucker	4,3 Grm.	4,3 Grm.	4,3 Grm.	5 Grm.	5 Grm.
Natron	4,3	4,3	4,3	15	15
Wasser	14	14	14	20	20

Erhitzt wurden die Röhren I, II und III 98 Stunden lang auf 100°, IV und V 192 Stunden.

Gase auf 0° und 760 Mm.					
reducirt . . .	31,43 C.-C.	34,56 C.-C.	28,59 C.-C.	89,5 C.-C.	41,55 C.-C.
enthaltend C_2H_4?	0,25 p. c.	0,45 p. c.	0,52 p. c.	0,15 p. c.	0,19 p. c.
enthaltend H				15,22	24,80
enthaltend N	99,75	99,55	99,48	74,63	75,01
Stickstoff wieder gefund.	31,36	34,40	28,44	29,49	31,09
Stickstoff verbraucht	31,09	+ 0,27 34,19	+ 0,21 28,37	+ 0,07 29,40	+ 0,08 31,20	− 0,11

Es ist also kein Stickstoff gebunden worden; obwohl, wie Versuche IV und V zeigen, Wasserstoff entwickelt ist, der jedenfalls durch den status nascens hat gehen müssen. Aehnliche Versuche in Kolben mit langem Hals ausgeführt, in welche man 20 Grm. Traubenzucker mit Ammoniak oder Natron brachte, haben ebenfalls nur negative Resultate ergeben.

Einleiten von Stickstoff in Auflösungen von Traubenzucker und Alkali. Dehérain liess Stickstoff durch eine Lösung von Natron und Traubenzucker strömen. Das eingetrocknete Product ergab bei der Analyse Ammoniak; Traubenzucker und Natron für sich hatten kein Ammoniak geliefert. Hieraus schliesst er, dass das Ammoniak von der Fixation des Stickstoffs durch den Traubenzucker herrührt. Allein Dehérain macht keine Angaben, dass er in dem Natron das Nitrat bestimmt hat, welches fast immer darin enthalten ist. Nun ist bekannt, dass salpeterhaltiges Natron für sich mit Natronkalk kein Ammoniak liefert, wohl aber, wenn es vorher mit Zucker gemengt ist, wobei sämmtliche Salpetersäure in Ammoniak übergeht. Die Annahme, dass der bei der Analyse gefundene Stickstoff nichts Anderes als der der Salpetersäure war, ist demnach vollständig berechtigt, woraus sich auch die grossen Mengen Stickstoff erklären würden, da Dehérain bedeutenden Ueberschuss von Natron anwendete. Indem Vf. diese Versuche wiederholte, beschränkte er sich darauf, den gasförmigen Stickstoff vor und nach dem Einleiten zu bestimmen. Um hier besser eine Aenderung des Volumens constatiren zu können, wendete er nur wenig Stickstoff an und liess denselben wiederholt durch die Flüssigkeit circuliren Bei drei Versuchen, wo das Gewicht des Traubenzuckers zwischen 10 und 15 Grm., das des Natrons zwischen 25 u. 50 Grm. variirte und die Dauer der Erhitzung 6, 12 und 32 Stunden betrug, wurden wie vorher nur negative Resultate erhalten:

	I.	II.	III.
Stickstoff eingeführt	146,19	137,53	171,74
Stickstoff extrahirt	145,64	− 0,55 C.-C. 137,23	− 0,30 C.-C. 172,64	+ 0,90 C.-C.

Organische Substanzen in einer Stickstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur. Vf. operirte mit frisch gedüngtem Boden für sich oder mit Alkalien gemischt. Die Substanz wurde in einen Ballon gebracht, dessen Hals nachher zu einer Gasleitungsröhre ausgezogen wurde. Nach dem Evacuiren wurde derselbe mit einem bekannten Volumen Stickstoff gefüllt, der Hals in Quecksilber getaucht und das Ganze längere Zeit sich selbst überlassen. Inzwischen brachte man eine Eprouvette über den Hals des Ballons, in welcher sich die entwickelten Gase sammelten. Der im Kolben bleibende Rest des Gases wurde dann mit der Quecksilberpumpe extrahirt. Die Versuche dauerten 6 Monate, vom Juni 1873 bis Mai 1874.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Lufttrock. Erde	160 Grm.	150 Grm.	150 Grm.	150 Grm.	150 Grm.
Wasser	50	40	40	40	40
		Kreide 50	Kalk 50	Kohlens. Natr. 44	Kali 30
Aufgefangene brennbar	6,5 C.-C.	2,2 C.-C.	—	3,5 C.-C.	1,2 C.-C.
Aufgefangene CO_2	481,1	413,9	—	0,40	—
Gase N	239,1	267,7	165,4	203,9	228,6
N eingeführt	220,4 + 18,7	256,2 + 11,5	164,3 + 1,1	200,3 + 3,3	227,6 + 1,1

Bei diesen Versuchen ist also ein Unterschied zwischen dem Volum des eingeführten und wieder gewonnenen Stickstoffs; allein überall ergiebt sich eine Zunahme und keine Abnahme desselben. Das Gesammtresultat ist demnach, dass weder in zugeschmolzenen Röhren noch durch Einleiten von Stickstoff, noch durch Veränderung der Mischungsverhältnisse der angewandten Substanzen, noch durch Aussetzen einer gedüngten Erde in einer sauerstofffreien Atmosphäre jemals Stickstoff von den organischen Substanzen fixirt worden ist. (C. r. **82**. 1202.)

R. Maly, Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe*. 5. Abhandlung. Ueber die *Einwirkung von Brom auf Bilirubin*. (Ann Chem. **181**. 106; C.-Bl. 1875. 790.)

J. L. W. Thudichum, Beleuchtung der Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe* von Rich. Maly. (Ann. Chem. **181**. 242.)

7. Analytische Chemie.

L. Magnier de la Source, *Bestimmung der Trockensubstanz in organischen Flüssigkeiten*. Vf. zeigt am Harne und an der Milch, dass man durch Eindampfen organischer Flüssigkeiten bei 100° ungenaue Resultate erhält, indem das Wasser erst nach langer Zeit vollständig abgegeben wird und die Substanzen andererseits sich leicht zersetzen. Er führt Versuche an, welche zeigen, dass die Differenzen je nach der Dauer der Abdampfung sehr beträchtlich sein können. Er hält es für das Beste, solche Flüssigkeiten im Vacuum über Schwefelsäure einzudampfen, doch darf man hier nur wenig anwenden, da sonst eine vollständige Austrocknung ebenfalls nicht stattfindet. Bei Anwendung von 1 bis 2 C.-C. erhielt er schon nach wenigen Stunden übereinstimmende Resultate. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 502.)

R. Sachsse, Ueber eine neue Methode zur *quantitativen Bestimmung des Zuckers*. Gewisse Mängel, die der sogenannten Fehling'schen Methode zur Zuckerbestimmung anhaften, die namentlich in der Schwierigkeit, die Endreaction sicher und genau zu bestimmen bestehen, haben hier und da Versuche hervorgerufen, diese Methode durch eine andere zu ersetzen. Ein dahin zielender Vorschlag ist auf Liebig's Veranlassung von Knapp (1870. 451) ausgegangen. Hiernach lässt sich die Thatsache, dass eine alkalische Lösung von Cyanquecksilber durch Traubenzucker vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird, zu der fraglichen Bestimmung benutzen. Zu einer nach Vorschrift bereiteten und auf chemisch reinen Traubenzucker gestellten Cyanquecksilberlösung lässt man die Lösung des zu bestimmenden Zuckers so lange zufliessen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. Zur Erkennung dieses Punktes, der Endreaction, hat Knapp vorgeschlagen, von Zeit zu Zeit Tropfen aus der Flüssigkeit auf schwedisches Filtrirpapier zu bringen, und dann mit einem Glasstab einen Schwefelammoniumtropfen über den entstandenen Flecken zu halten, wobei derselbe bei Gegenwart von Quecksilber braun wird, bei Abwesenheit des letzteren farblos bleibt. Pillitz säuert zu gleichem Zwecke den Tropfen mit Salzsäure an und prüft dann durch Schwefelwasserstoff. Beide Prüfungen sind etwas umständlich auszuführen, Vf. hat daher versucht, statt derselben ein anderes Mittel zur Erkennung des Endes anzuwenden. Hierzu bietet sich sehr passend die alkalische Lösung des Zinnoxyduls dar, hergestellt einfach durch Uebersättigung der Lösung des käuflichen Zinnsalzes mit Natronlauge. Diese Flüssigkeit fällt Quecksilber aus seiner alkalischen Lösung je nach der Menge als schwarzen bis braun erscheinenden Niederschlag. Zur Ausführung bringt man einige Tropfen der Zinnchlorürlösung in ein kleines Porcellannäpfchen — eine mit einer Reihe von Farbennäpfchen versehene Malerpalette eignet sich am besten hierzu — und setzt dann ein bis zwei Tropfen der Quecksilberlösung hinzu. Die geringste noch vorhandene Quecksilbermenge zeigt sich durch das Erscheinen eines braunen Niederschlags. Man fährt mit diesen Versuchen fort, bis die Zinnoxydullösung auf Zusatz der Probe vollständig unverändert bleibt. Mit Hülfe dieser Endreaction hat Brumme auf Vf's. Veranlassung die Knapp'sche Methode einer Prüfung unterworfen, wider Erwarten aber keine günstigen Resultate erhalten und u. A. gefunden, dass das Ende der Reaction nicht constant ist. Wenn beispielsweise bei einem Versuche die Ausfälluug des Quecksilbers auf Zusatz von 25 bis 30 C.-C. Zuckerlösung erreicht war, war bei einem zweiten mit derselben Zuckerlösung das Ende etwa schon nach Zusatz von 20 bis 25 C.-C. eingetreten u. s. w. Dieser Misserfolg, andererseits

die so scharfe Endreaction mit Hülfe des Zinnoxydul hat den Vf. veranlasst, andere Quecksilbersalze in derselben Beziehung zu prüfen, und er hat in der alkalischen Jodquecksilberlösung ein sehr geeignetes Mittel hierzu aufgefunden. Man bereitet sich eine solche in folgender Weise: 18 Grm. reines und trockenes Jodquecksilber werden mit Hülfe von 25 Grm. Jodkalium in Wasser aufgelöst. Zu dieser Flüssigkeit fügt man 80 Grm. Aetzkali, in Wasser gelöst, und verdünnt das Ganze auf 1000 C.-C. Zur Ausführung verfährt man so, dass man 40 C.-C. dieser Flüssigkeit entsprechend 0,72 Grm. Jodquecksilber in einer Schale zum Sieden erhitzt und die Zuckerlösung aus einer Bürette zufliessen lässt. Man vollführt die Bestimmung am besten in mehreren Abtheilungen, indem man zuerst von 5 zu 5 C.-C., dann von 1 zu 1 C.-C. fortschreitend, das Ende der Reaction in immer engere Grenzen einschliesst, endlich bei einem dritten Versuche zu den Zehntel Cubikcentimetern übergeht, ähnlich wie man dies auch bei anderen Titrirverfahren zu thun pflegt. Der Wirkungswerth der nach obiger Vorschrift hergestellten Flüssigkeit wurde gegen chemisch reinen Traubenzucker festgestellt. Es wurde gefunden: 40 C.-C. der Quecksilberlösung = 0,72 Grm. Jodquecksilber entsprechen Grammen Traubenzucker

I	II	III	IV	V	VI	Mittel
0,1505	0,1503	0,1495	0,1506	0,1500	0,1498	0,1501.

In Moleculargewichten ausgedrückt verhalten sich diese Zahlen wie $2 \times 454 : 189$, oder abgerundet wie $2\,HgJ_2 : C_6H_{12}O_6$. Die Vorzüge des Verfahrens bestehen in der leichten Herstellbarkeit der haltbaren Lösung und in der Schärfe der Endreaction, die selbst in ungeübten Händen gute Resultate giebt, endlich und hauptsächlich in einem dritten Punkte, zu dessen Erörterung noch einige Bemerkungen vorausgeschickt werden müssen.

Die Fehling'sche Flüssigkeit verhält sich bekanntlich gegen Dextrose, Invertzucker und Laevulose gleich. Da aber Fälle bekannt sind, in welchen Laevulose und Dextrose gegen Oxydationsmittel ein verschiedenes Verhalten zeigen, so ist die Gleichheit des Verhaltens von Metallsalzen gegen diese Zuckerarten nicht von vornherein vorauszusetzen, sondern in jedem Falle zu erweisen. Auf Vf's. Veranlassung hat daher Brumme das Verhalten der Jodquecksilberlösung gegen Invertzucker geprüft. Hierbei hat sich herausgestellt, dass das Verhältniss zwischen beiden ein anderes ist, wie zwischen Dextrose und Jodquecksilber. Es genügen nämlich zur Reduction von 40 C.-C. der Lösung = 0,70 Grm. HgJ_2 bereits 0,1072 Grm. Invertzucker (Mittel aus vielfachen sehr gut stimmenden Zahlen). Durch diesen Umstand wird es nun möglich, in einer beliebigen Flüssigkeit nicht allein die Menge des Zuckers, sondern auch seine Qualität zu bestimmen, zu entscheiden, ob man es in einem fraglichen Falle mit Traubenzucker, Invertzucker oder einem Gemenge beider zu thun habe. Hierzu sind zwei Bestimmungen erforderlich. Man hat 1. zu ermitteln, wie viel Cubikcentimeter der Lösung erforderlich sind, um 40 C.-C. der Quecksilberlösung zu reduciren. Man hat 2. festzustellen, mit Hülfe der Fehling'schen Kupfermethode, wie viel in dem zu Versuch 1 verbrauchten Flüssigkeitsquantum Zucker $C_6H_{12}O_6$ vorhanden ist. Aus beiden Versuchen lassen sich dann zwei von einander unabhängige Gleichungen gewinnen, in welchen die beiden gesuchten Grössen, die Mengen von Traubenzucker und Invertzucker, vorkommen, und durch deren Lösung diese erhalten werden. Man operirt hierbei also nach dem Princip der sogenannten indirecten Analyse, welches auch in der Mineralanalyse, z. B. bei der Bestimmung der Alkalien, öfters Anwendung findet. Genaueres sowie Beleganalysen hierfür werden seiner Zeit angegeben werden. In derselben Weise wird man auch bestimmen können, ob ein in einer Flüssigkeit enthaltener nicht direct reducirender Körper Rohrzucker oder Dextrin ist. In diesem Falle hätte man mit Hülfe von Säure zu invertiren und in der invertirten Flüssigkeit obige beiden Bestimmungen vorzunehmen. Der Nachweis von Invertzucker in dieser würde den Rückschluss auf Rohrzucker, der von Traubenzucker auf Dextrin in der ursprünglichen Flüssigkeit gestatten. (Sitzungsber. d. naturf. Ges. z. Leipz. 1876. 17.)

Untersuchungen über die Hippursäurebildung im Körper des Herbivoren bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel,

von

Dr. H. Weiske.

Trotz vielfacher Untersuchungen, welche von verschiedenen Seiten über die Bildung und das Vorkommen der Hippursäure im Thierkörper angestellt worden sind, lässt sich auch gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit angeben, an welchem Orte im Körper und aus welchen Stoffen die unter gewissen Verhältnissen im Harne theils in grösseren, theils in geringeren Mengen auftretende Hippursäure gebildet wird.

Nach Untersuchungen von Kühne und Hallwachs (Arch. f. pathol. Anat. und Physiol. 12. 386) ist weder das Blut noch der Darm derjenige Ort, wo die Vereinigung von Benzoësäure mit Glycin zu Hippursäure Statt findet. Wurde benzoës. Natrium in die Venen eines Hundes gebracht, so erschien Benzoësäure und keine Hippursäure im Harne; wurde dagegen Galle oder glykocholsaures Natrium oder Glycin zugleich mit dem benzoësauren Natrium injicirt, so schieden die Hunde reichlich Hippursäure im Harne aus. Da ausserdem Kühne (Arch. f. pathol. Anat. und Physiol. 14. 310) im Harne Ikterischer nach Einführung von Benzoësäure keine Hippursäure, sondern Benzoësäure fand, und sich ebenso bei Hunden nach Unterbindung des Ductus choledochus und Eingabe von Benzoësäure nur letztere u. keine Hippursäure ausschied, so lag die Annahme nahe, dass die Hippursäure unter Vereinigung von Glycin mit Benzoësäure in der Leber gebildet werde und ganz besonders von der Gegenwart des Glycins abhängig sei.

Durch die Versuche Anderer fand die obige Annahme indess keine Bestätigung. So konnten u. A. Folwarzny, Schultzen, Neukomm, Huppert, Meissner u. Shepard im Harne ikterischer Personen mit vollständigem Verschlusse des Ductus choledochus stets Hippursäure nachweisen, und Chase, welcher bei Hunden den Ductus choledochus unterband und benzoësaures Natrium in den Magen dieser Thiere brachte, fand in deren Harn reichliche Mengen von Hippursäure.

Meissner und Shepard* konnten bei ihren Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus, bei Kaninchen, welche vorher keine Hippursäure im Harne ausgeschieden hatten, diese Säure nach Einführung von hippursaurem Natrium in den Magen reichlich im Harne. dagegen nur in minimalen Mengen neben viel Benzoësäure im Blute nachweisen. Wurde dagegen hippursaures Natrium in das Blut injicirt, so fand sich hier nur Hippursäure und keine Benzoës. vor, woraus Meissner und Shepard schliessen, dass die Hippursäure im Magen und Darme zum grössten Theile in Benzoësäure und Glycin zersetzt wird, und letztere beiden Körper sich erst später wieder zu Hippursäure vereinigen. Als Ort dieser Vereinigung nehmen Meissner und Shepard die Nieren an. Da auch in dem Blute normal ernährter Pflanzenfresser, welche im Harne reichlich Hippursäure ausschieden, diese Säure nicht nachgewiesen werden konnte und ausserdem selbst bei reichlicher Aufnahme von Benzoësäure und damit verbundener reichlicher Ausscheidung von Hippursäure letztere in den anderen Secreten, z. B. im Speichel, Schweiss etc. niemals, wohl aber Spuren von Benzoësäure, resp. von Bernsteinsäure, von welcher

* Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866.

Meissner und Shepard annahmen, dass sie aus der eingeführten Benzoësäure durch Oxydation gebildet worden sei, nachgewiesen werden konnten, so scheint aus alle dem in der That hervorzugehen, dass die Vereinigung dieser beiden Stoffwechselproducte Glycin und Benzoësäure zu Hippursäure erst in den Nieren erfolgt.

Versuche, welche Kühne und Hallwachs anstellten, um Glycin, resp. Galle und Benzoësäure ausserhalb des thierischen Organismus bei Körpertemperatur zu Hippursäure zu vereinigen, führten zu negativen Resultaten. Ebensowenig gelingt die Hippursäurebildung aus Glycin und Benzoësäure nach Zusatz von Glycerinauszügen der Leber oder Nieren frisch getödteter Kaninchen. Dagegen lässt sich bekanntlich die Hippursäure ausserhalb des Organismus auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Glycin und Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 180° C., sowie durch Behandeln von Benzoylchlorür mit Glycinzink oder auch durch Einwirken von Chloressigsäure auf Benzamid darstellen.

Noch mannigfaltiger und dabei noch weniger entscheidend als die Resultate der Untersuchungen über den Bildungsort der Hippursäure im thierischen Organismus sind diejenigen über die Abstammung dieser Säure. Als zweifellos kann wohl angenommen werden, dass die Art der Nahrung hierbei von einem bestimmten Einflusse ist.

So fanden Duchek, Thudichum, sowie Harten übereinstimmend, die Hippursäureausscheidung im Harne des Menschen nach Genuss von Reine-Claudes vermehrt. Ferner giebt von Deen an, bei einem ausschliesslich mit Stärkemehlkleister gefütterten Hunde viel Hippursäure und keine Harnsäure im Harne desselben gefunden zu haben.

Nach Henneberg und Stohmann* tritt im Rinderharne bei eiweissreicher Fütterung der Harnstoff, dagegen bei eiweissarmer die Hippursäure mehr hervor, doch bleibt unter allen Umständen der Harnstoff Hauptträger des Stickstoffes. Ausserdem aber gelangten Henneberg und Stohmann zu der Ueberzeugung, dass jede besondere Classe von Rauhfutterstoffen eine specifische „Hippursäurebildungsfähigkeit" besitzt, und dass die Beigabe von leicht verdaulichen Substanzen (Bohnenschrot, Stärke, Zucker, Oel etc.) die Hippursäureausscheidung herabdrückt.

Nachdem somit das Vermögen der pflanzlichen Nahrungsmittel, die Hippursäureausscheidung zu beeinflussen, zweifellos war, kam es darauf an, diejenigen Bestandtheile der Pflanzen aufzufinden, welche die Hippursäurebildung im Organismus herbeiführen.

Das von Lautemann, Oehren u. A. in einzelnen Pflanzen beobachtete Vorkommen geringer Mengen von Chinasäure, welche nach Lautemann's, sowie Mattschersky's Untersuchungen in den Körper eingeführt den Hippursäuregehalt des Harns bei Menschen und Hunden vermehrt, dürfte mit der unter gewissen Verhältnissen in sehr bedeutender Menge im Harne auftretenden Hippursäure schwerlich im Zusammenhange stehen, zumal Hallwachs weder in den Futterkräutern, noch in den Gräsern Chinasäure oder dergleichen aufzufinden vermochte.

Auch die von Meissner und Shepard, sowie von Harten** ausgesprochene Vermuthung, dass die in der sogen. Rohfaser der Pflanzen enthaltene Cuticularsubstanz (oder nach Weismann das Lignin) als Muttersubstanz der Hippur-, resp. Benzoësäure zu betrachten seien, muss als wenig wahrscheinlich angesehen werden, nachdem neuere Versuche gezeigt haben, dass nach Aufnahme gewisser, an Cellulose, Lignin und Cuticularsubstanz reicher Futtermittel, wie z. B. nach Aufnahme

---

*Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. Braunschw. 1860.
**Beitrag zur Kenntniss der Quellen der Hippursäure etc. Dorpat. 1867.

von Heu und Stroh der Leguminosen, keine oder doch nur sehr geringe Mengen von Hippursäure zur Ausscheidung gelangen.

Von verschiedenen Seiten, so von Hallwachs, von Maack, Staedeler, ist ausserdem darauf hingewiesen worden, dass die zur Hippursäurebildung erforderliche Benzoësäure auch von Zersetzungsproducten der Eiweissstoffe herstammen könne, zumal ausserhalb des Organismus, z. B. bei der Oxydation des Hühnereiweiss mittels übermangansauren Kaliums sich ebenfalls nicht unbedeutende Mengen von Benzoës. zu bilden vermögen.

Als feststehend kann in letzterer Beziehung wohl angenommen werden, dass geringe Mengen von Hippursäure auch bei ausschliesslich animalischer Nahrung im Harne vorkommen. So fand Weismann bei vollständigem Ausschlusse von Pflanzenkost (Aufnahme von Fleisch, Eiern und Wasser) im Harne stets Hippursäure. Zu dem gleichen Resultate gelangte Meissner. Der Hippursäuregehalt des Menschenharns bei ausschliesslicher Fleischkost betrug hier 0,8 bis 1,0 Grm. pro Tag u. derjenige des Hundeharns nach 17tägiger Fleischfütterung 0,03 Grm.

Nicht unwahrscheinlich ist es daher, dass eine kleine Menge Hippursäure ebenso wie die Harnsäure normales, von der Art der Ernährung unabhängiges Stoffwechselproduct ist, wofür u. A. auch die von Schultzen gemachte Beobachtung spricht, dass der Harn eines seit 14 Tagen hungernden Mädchens mehr als gewöhnlich Hippursäure enthielt. Dagegen steht auch andererseits vollkommen fest, dass die Bildung des bei Weitem grösseren Theiles dieser insbesondere im Harn der Pflanzenfresser in gewissen Fällen in sehr beträchtlichen Mengen vorkommenden Säure entschieden von der Ernährungsweise abhängig ist, da wir je nach Art des verabreichten Futters die Ausscheidung derselben im Harne beliebig steigern oder vermindern können.

Um weitere Beiträge zur Frage über die Hippursäurebildung im Organismus der Pflanzenfresser zu liefern, wurden von mir in Gemeinschaft mit den Assistenten Dr. O. Kellner und R. Wienand Versuche angestellt, welche zunächst die Hippursäurebildungsfähigkeit einer Reihe verschiedener Futtermittel unter übrigens gleichen Verhältnissen und hierauf unter Beigabe verschiedener anderer Stoffe feststellen sollten. Gleichzeitig wurde bei diesen Versuchen in gewissen Fällen neben dem Hippursäuregehalte auch der Stickstoffgehalt des Harns bestimmt, um das Verhältniss des ersteren zum letzteren feststellen zu können.

Zur Erlangung brauchbarer Resultate, die einen Vergleich untereinander zuliessen, war es erforderlich, sämmtliche Versuchsreihen mit Thieren gleicher Art, Raçe und gleichen Alters anzustellen, da, wie es aus verschiedenen, früher ausgeführten Versuchen mit Bestimmtheit angenommen werden dürfte, die verschiedenen Arten der Pflanzenfresser sich gegen ein und dasselbe Futter in Bezug auf Hippursäureausscheidung sehr verschieden verhalten können. Da ausserdem alle bisher gebräuchlichen Hippursäurebestimmungsmethoden nicht absolut genaue Zahlen liefern, so war es weiter nothwendig, durchweg ein und dasselbe Verfahren bei Bestimmung der Hippursäure anzuwenden, um hierdurch wenigstens eine relative Uebereinstimmung in den einzelnen Resultaten zu erzielen.

In dieser Beziehung erschien die Bestimmung der Hippursäure nach dem Verfahren von Henneberg, Stohmann und Kühn umsomehr am zweckmässigsten, als deren Zuverlässigkeit von Hofmeister* speciell für Schafharn auf's Neue bestätigt worden ist.

Bekanntlich verfährt man bei dieser Hippursäurebestimmungsmethode der Art, dass von dem zu untersuchenden Harne 200 C.-C. im Wasserbade bis auf 50 C.-C.

---

*Landwirthschaftliche Versuchs-Stat. 14. 458.

eingedampft und hierauf mit 20 C.-C. conc. Salzsäure versetzt werden. Die nach 48-stündigem Stehen in der Kälte ausgeschiedene Hippursäure wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst im Exsiccator und hierauf im Luftbade bei 90°C. getrocknet. Die Löslichkeit der Hippursäure findet dadurch Berücksichtigung, dass man für je 6 C.-C. des hierbei erhaltenen Filtrates 0,01 Grm. Hippursäure als gelöst in Anrechnung bringt.

War aus dem conc. Harn nach Salzsäurezusatz und 48 stündigem Stehen keine Hippursäure, sondern nur etwas Farbstoff ausgeschieden, so wurde dieser gleichfalls filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und sowohl mikroskopisch als auch in Bezug auf Acidität nochmals auf etwaiges Vorhandensein geringer Spuren von Hippursäure geprüft. Erst wenn auch hierbei durchaus negative Resultate erhalten worden waren, wurde angenommen, dass der betreffende Harn keine, oder doch nur ganz geringe Spuren von Hippursäure enthielt. Von sehr wässerigem Harne gelangten immer je 400 C.-C. statt 200 C.-C. zur Untersuchung. An einigen Tagen, an denen sehr wenig, aber sehr conc. Harn ausgeschieden worden war, konnten nur 2 × 100 C.-C. desselben zur Hippursäurebestimmung verwendet werden. Ueberall, wo im Niederschlage neben Hippursäure auch das Vorhandensein von Benzoësäure etc. zu erwarten stand, geschah das Trocknen der Niederschläge bei einer 50°C. nicht übersteigenden Temperatur. Alle in den nachfolgenden Untersuchungen vorkommenden Zahlen sind das Mittel von 2 übereinstimmenden Bestimmungen.

Als wesentlich wurde schliesslich erachtet, bei sämmtlichen Versuchsperioden mit dem eigentlichen Versuche erst dann zu beginnen, nachdem die Versuchsthiere bereits mehrere Tage gleichmässig dasselbe Futter erhalten hatten, sowie die Untersuchung nicht nur auf einen Tag, oder auf die Entnahme einzelner Harnproben* zu beschränken, sondern stets wenigstens 3 bis 4 Tage lang den innerhalb 24 Stunden entleerten Gesammtharn auf seinen Hippursäuregehalt zu untersuchen.

Ein zu geringes Beachten insbesondere des letzteren Umstandes dürfte nicht selten der Grund für die in der Literatur über Hippursäure vorkommenden, bisweilen sehr widersprechenden Angaben sein.

Als Versuchsthiere dienten zwei ausgewachsene Hammel gleichen Alters und gleicher Race, welche sich in den für derartige Versuche eigens dazu eingerichteten Henneberg-Stohmann'schen „Zwangsställen" befanden. Der innerhalb vierundzwanzig Stunden entleerte Harn wurde in tarirten Flaschen mittels Harntrichter von Gummi gesammelt.

Beide Versuchsthiere hatten bereits 4 Wochen hindurch gleichmässig pro Tag und Stück zwei Pfund Wiesenheu ohne Kochsalzbeigabe erhalten und dieses Quantum regelmässig bis auf ganz geringe Reste aufgezehrt. Zunächst wurde jetzt bei beiden Thieren die bei obiger Fütterung im Harne zur Ausscheidung gelangende Hippursäure und Stickstoffmenge festgestellt, und hierbei die in nachstehender Tabelle aufgeführten Resultate erhalten:

*Hofmeister hebt bei seinen Untersuchungen über Hippursäurebildung (a. a. O. 467) hervor, dass die zu verschiedenen Tagesseiten aufgefangenen Einzelproben des Schafharns bei Kleeheufütterung bald Hippursäure enthielten, bald frei davon waren, so dass aus dem Hippursäuregehalte der Einzelproben niemals auf die Gesammtausscheidung dieser Säure geschlossen werden darf.

Hammel I.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-consum	Harn			
			Menge	Spec.-Gew.	N	Hippursäure
11. März	2 Pfund Wiesen-	1080 Gr.	575 C.-C.	1,066	8,76 Gr.	16,75 Gr.
12. „	heu pro Tag	1221	532	1,051	8,63	13,90
13. „	und Stück	1021	528	1,065	9,20	15,85
14. „		1248	545	1,057	9,85	15,28
Mittel:		1143 Gr.	520 C.-C.	1,060	9,11 Gr.	15,45 Gr.

Hammel II.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-consum	Harn			
			Menge	Spec.-Gew.	N	Hippursäure
11. März	2 Pfund Wiesen-	—	1053 Cc.	1,032	10,35 Gr.	14,79 Gr.
12. „	heu pro Tag	—	745	1,046	9,75	16,43
13. „	und Stück	—	870	1,032	9,57	16,37
14. „		—	612	1,061	9,54	16,69
Mittel:		—	820 Cc.	1,043	9,80 Gr.	16,07 Gr.

Aus obigen Zahlen geht zunächst hervor, dass im Organismus beider Versuchsthiere bei gleicher Fütterung auch nahezu die gleichen Hippursäuremengen zur Ausscheidung gelangten und zwar im Durchschnitte 15,76 Grm. Fast genau dieselbe Menge fand Hofmeister ebenfalls im Schafharn nach Aufnahme von 2 Pfd. Wiesenheu. Unter allen auf ihre Hippursäurebildungsfähigkeit später noch geprüften Futtermitteln ist diese bei ausschliesslicher Wiesenheufütterung beobachtete Hippursäureausscheidung bei Schafen die stärkste.

Frühere von mir in Gemeinschaft mit Dr. E. Wildt und Dr. O. Pfeiffer ausgeführte Versuche über Hippursäurebildung hatten ergeben, dass auch im Kaninchenharn die Menge der Hippursäure bei Wiesenheufütterung eine sehr bedeutende ist, dass diese Säure aber fast vollständig verschwindet, sobald man aus diesem Futter die demselben beigemengten Kräuter sorgfältig entfernt, so dass ausschliesslich die Blätter der Gräser übrig bleiben. Es dürfte hiernach den Anschein gewinnen, als ob die bei Wiesenheufütterung stets beobachtete starke Hippursäureausscheidung im Harn nicht vom Grase, sondern von den dem Grase beigemengten Kräutern herrührt. Versuche, welche nach dieser Richtung hin angestellt wurden, bestätigten dies. So zeigte sich z. B. bei Fütterung von Leontodon taraxacum, welches unter den Wiesengräsern in grösster Menge enthalten war, sehr beträchtliche Quantitäten von Hippursäure im Kaninchenharn.

Es wurden nämlich ausgeschieden:

Bei reiner Grasfütterung auf	1 Thl. N im Harn	0,139 Grm.	Hippursäure
Bei Wiesengrasfütterung incl. Kräuter	„ „ „	1,556 „	„
Bei Fütterung mit Leontodon taraxacum	„ „ „	1,636 „	„

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Vorkommen von Traubenzucker in den Rückständen käuflicher Alkohole, von G. Salomon. Bei Versuchen, welche auf den Nachweis von Zucker in thierischen Flüssigkeiten und Geweben gerichtet waren, ist Vf. bereits vor längerer Zeit auf das Vorkommen von Kupferoxyd reducirenden Substanzen in Alkoholrückständen aufmerksam geworden. Diese Verunreinigung ist keine seltene. Man findet sie in den Alkoholen der renommirtesten Fabriken, sogar in absolutem Alkohole. Von 7500 C.-C. eines von Gilka bezogenen anscheinend reinen Alkohols hinterblieb nach dem Destilliren ein gelblicher syrupöser Rückstand von süssem Geschmack. Geringe Mengen des Residuums ergaben, in Wasser gelöst, bei Anstellung der Trommer'schen Probe einen ziemlich erheblichen Niederschlag von pulverigem rothen Kupferoxydul. Im Polarisationsapparate zeigte die durch einen Tropfen Bleiessig entfärbte Lösung des Rückstandes eine starke Rechtsdrehung (5,9 bei 17 C.-C. Flüssigkeit); die Gährungsprobe gelang sehr gut. Es war also in dem Alkohol Traubenzucker enthalten; die Gesammtmenge betrug der optischen Untersuchung zufolge ca. 1 Grm., d. h. 0,13 Grm. im Liter. Die Quelle des Zuckers hat man vermuthet in den zum Transport benutzten hölzernen Fässern zu suchen, unter denen nach eingezogenen Erkundigungen manche früher zur Aufbewahrung von Liqueuren verwendete sich befinden. Die Kenntniss dieser Verunreinigung ist deshalb nicht ohne Wichtigkeit, weil man den Alkohol häufig als Hülfsmittel bei der Untersuchung von eiweisshaltigen Flüssigkeiten auf Zucker anzuwenden pflegt. (Med C.-Bl. 14. 388.)

Technische Notizen.

Photomechanischer Druck. (Schluss aus voriger Nummer.) Beim Belichten braucht man ein gewöhnliches Scalenphotometer mit zwölf verschieden langen übereinander liegenden Streifen von dünnem gelben Wachstaffet.

1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12

Hier zeigt die Zahl an, wieviel Dicken Taffet übereinander liegen. Ein Halbton-Negativ von mittlerer Dichtigkeit muss etwa so lange liegen, bis die Zahl 10 sich auf dem im Photometer liegenden Gelatineschichtstreifen abgebildet hat. Ein klares Negativ bis 6 oder 7. Photometer und Negativ müssen natürlich im selben Lichte liegen. Ein schwaches Negativ druckt man etwa nur die Hälfte der erforderlichen Zeit und lässt die Schicht nachher 12 bis 24 Stunden im Dunkeln liegen, wodurch ein brillanteres Resultat erzielt wird. Die Vorbelichtung muss in diesem Falle aber auch kürzer sein. Eine glatte Metallplatte, am besten vernickelter Stahl, etwas grösser als die Haut, wird mit Auflösung von Kautschuk in Benzin (von der Consistenz des dicken Collodions) überzogen und trocknen gelassen. Man legt die Platte mit der Bildhaut zwei bis drei Secunden in Wasser und nimmt beides zusammen so heraus, dass eine Wasserlage sich zwischen der vorbelichteten Seite der Haut und der Kautschukseite der Platte befindet. Mittels eines grossen Quetschers bringt man beide Oberflächen fest zusammen. Staub darf nicht dazwischen kommen, da er Blasen wirft. Die Ränder überzieht man ebenfalls mit Kautschuklösung, damit kein Wasser unter die Haut dringen kann. Nach einiger Zeit, wenn der Kautschuk ungefähr trocken geworden, taucht man die Platte zehn Minuten bis eine Stunde in Wasser. Für eine nach Vorschrift Nr. 2 bereitete Haut genügen zehn Minuten. Wenn alles Chromsalz ausgewaschen ist, reibt man sie trocken. Wenn eine collodionirte Platte zur Präparation der Haut verwendet wurde, muss man vor dem Drucken das Collodion sorgfältig ablösen. Solche Häute sind sehr vortheilhaft, da sie kein Korn haben. Blasen, die sich jetzt zeigen, rühren von Staub oder Luftblasen in der Schicht her; gewöhnlich kann man sie mit der flachen Seite der Hand am Rande herausdrücken.

Das Drucken. — Die Platte wird auf das Bett der Presse gelegt und Streifen Papier werden mittels Kautschuk über die Ränder der Haut bis auf die Platte geklebt. Man legt ein Stück Fliesspapier auf die Haut und zieht hiermit unter kräftigem Druck durch. Die Platte ist jetzt zum Farbauftragen fertig. Beste lithographische Kreidefarbe wird mit grünem Oele zur Consistenz von weichem Wachs verrieben und auf eine Schiefer- oder Steinplatte gebracht; die Leim- oder Kautschukwalze wird auf der Farbplatte gleichmässig mit dieser Farbe überzogen. Nur die belichteten Theile nehmen die Farbe an, die anderen stossen sie ab. Für Halbtonbilder nimmt man noch eine zweite mit Oel oder russischem Talg verdünnte Farbe, mit der man die schon eingewalzte Haut übergeht, um die Halbtöne in den Lichtern besser herauszubringen. Die kräftigere Farbe bleibt hierbei stehen. Man legt Papier auf die Haut und zieht mit mittlerem Drucke durch. Wenn um die schwärzesten Schatten helle Ränder kommen oder das Relief der Platte zu stark ist, legt man Kreidepapier auf die Haut und setzt sie einem gehörigen Drucke aus, um das Relief herunterzupressen. Man walzt von Neuem ein und zieht von Neuem Abdrücke ab, bis die Resultate zu-

friedenstellend sind. Die Oberfläche der Haut wird nach jedem gemachten Abzuge mit einem Schwamm leicht befeuchtet und mit dem Quetscher und Fliesspapier wieder aufgetrocknet. Das Befeuchten muss sehr gleichmässig geschehen. Dies hält die Lichter rein und macht den Abdruck lebhaft. Wenn das Bild zu kräftig gedruckt ist, feuchtet man die Haut mit einer Mischung von einem Theil Ammoniak und vier Theilen Wasser mit einem Schwamm gleichmässig ein, es geht dadurch etwas zurück. Um die Ränder des Abzuges sauber zu halten, bedeckt man sie mit einer Maske von der erforderlichen Form. Diese Maske wird aus starkem Bankpostpapier geschnitten, flach auf ein Brett gelegt und mit gekochtem Leinöl bestrichen. Sie wird an Klammern zum Trocknen aufgehängt und ist dann fertig. Die Maske muss vor dem Einwalzen der Haut jedesmal fortgenommen werden.

Papier. — Mit Milchhäuten (nach Vorschrift 2) kann jedes Papier verwendet werden; mit den gewöhnlichen geht Kreidepapier besser. Vom gewöhnlichen Papier ist dasjenige das brauchbarste, welches an der Zungenspitze am besten klebt.

Firniss. — Der Firniss besteht aus einer Auflösung von Schellack in heissem Wasser und Ammoniak. So wie der Schellack sich löst, setzt man mehr zu und rührt fortwährend um. Von Zeit zu Zeit wird mehr Ammoniak und Schellack zugesetzt, bis der Firniss beim Trocknen eine glänzende Schicht liefert. Der Firniss wird dann filtrirt und mit einem flachen Pinsel aufgetragen.

Herstellung der Leimwalzen. — Die Walzen werden in cylindrischen Formen über durchbohrte Holzstäbe gegossen; die Walzenmasse besteht aus Leim mit etwas Glycerin und Ricinusöl. Man braucht zwei solcher Walzen. Kautschukwalzen entsprechen ebenfalls sehr gut. Brauchbare Walzen sind beim Heliotypverfahren unentbehrlich.

Fehler. — Die Hauptfehlerquelle sind Häute, die man nicht staubfrei gehalten und die Luftblasen haben. Im Winter kommen auch Pocken durch zu kaltes Wasser. Das Waschwasser darf niemals kälter sein als $12^1/_2{}^0$ R. Bei Häuten, die zu lange vorbelichtet oder nach dem Vorbelichten zu lange verwahrt wurden, findet man in den hohen Lichtern immer etwas Farbschmutz. Wurde eine Haut zu lange unter dem Negativ belichtet, so kann sie durch vorsichtiges Waschen mit verdünntem Ammoniak oft ganz gut corrigirt werden. Von zu kurz belichteten Häuten kann man versuchen, mit dünnerer Farbe zu drucken. Am besten ist es immerhin, einen frischen Druck zu machen. In den Abzügen finden sich oft Fehler durch ungenügenden Gebrauch von Quetscher und Fliesspapier, und durch ungleichmässige Auftragung von Farbe auf der Walze. (Aus Abney's „Instruction in Photography" nach Phot. Arch. 17. 53.)

Verfahren zur Fabrication künstlichen Wachses, von Pauvert, Moussay und Chauvin. (Franz. Patent.) — Die Basis dieses Wachses ist Colophonium. 1. Man schmilzt Colophonium mit der Hälfte seines Gewichtes Paraffin oder eines anderen Kohlenwasserstoffes bei 108°. 2. Man schmilzt Colophonium mit $^1/_3$ Seife oder Stearinsäure und zieht mit Kali aus; man kann auch etwas Copal oder vegetabilisches Wachs hinzufügen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 25. 47.)

Berichtigungen 1876:

S. 4. Z. 18. v. u. l. Aethylens st. Athylens.
S. 81. Z. 2. v. o. l. 0,0036843 st. 0,0036883.
S. 115. Z. 4. v. u. l. G. Wagner st. E. Wagner.
S. 116. Z. 4. v. o. l. „ „
S. 116. Z. 5. v. o. l. Zinkäthyl auf den Acetaldehyd st. auf das Anhydrid der Essigsäure.
S. 118. Z. 29. v. u. l. Hénocque st. Hénorque.
S. 130. Z. 17. v. u. l. G. Wagner st. E. Wagner.
S. 130. Z. 7. v. u. l. Henry st. Hascry.
S. 132. Z. 16. v. u. l. Cynanchum st. Cynactum.
S. 208. Z. 11. v. u. l. silberähnliche st. silberreiche.
S. 293. Z. 26. v. o. l. Cerotinsäure st. Corotins.
S. 323. Z. 23. v. u. l. Le Bel st. Lebel.
S. 325. Z. 16. v. o. l. Willm st. Willen.
S. 508. letzte Zeile streiche: Forts. folgt.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 34. **Chemisches** 23. August 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Hippursäurebildung im Körper des Herbivoren bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel, von Dr. H. Weiske.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Puschl, Ueber den *Einfluss von Druck und Zug auf die thermischen Ausdehnungscoëfficienten der Körper* und über das bezügliche Verhalten von Wasser und Kautschuk. (Wien. Sitzungsber. **72**, 245; C.-Bl. 1875. 561.)

Puschl, *Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers* durch Druck. (Wien. Sitzungsber. **72**, 283; C.-Bl. 1875. 545.)

Tollinger, Ueber die *beim Lösen des salpetersauren Ammoniaks in Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen* und deren Verwerthung bei Verwendung dieses Salzes zu Kältemischungen. Dieser ausführlichen Abhandlung sind drei graphische Darstellungen (1. Ueber die beim Lösen von 1 Mol. salpetersauren Ammoniaks in *m* Mol. Wasser bei 0° absorbirte Wärmemenge; 2. über die Aenderung der Lösungswärme in Folge einer um 1°C. verschiedenen Lösungstemperatur; 3. über die Erstarrungs- und Sättigungstemperaturen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak bei verschiedenem Gehalte an Salz) und zwei Tabellen beigegeben. Die erste Tabelle bezieht sich auf die Kältemischung aus Wasser und salpetersaurem Ammoniak (siehe nächste Seite).

Soll einem Körper eine bestimmte Wärmequantität Q entzogen werden, so giebt die Columne 2 (p) das der gewünschten Endtemperatur ϑ, resp. τ (5) entsprechende günstigste Mischungsverhältniss, und Columne 6 (q) die per Gramm Salz verfügbare Kälte; $\frac{Q}{q}$ ist die nöthige Menge Salz und $p\,\frac{Q}{p}$ das dazu gehörige Wasser. Als Beispiel diene folgende Aufgabe: Es soll 1 Kgrm. Eis von 0° C. erzeugt werden; das vorhandene Wasser und Salz hätte eine Anfangstemperatur von 10° C.; welche Mischung u. wie viel davon soll verwendet werden? Es soll also einem Kilogramm Wasser so viel Wärme entzogen werden, dass es sich von + 10° auf 0° abkühlt und ferner die gesammte latente Schmelzwärme abgiebt; dies sind per Grm. $10 \times 1 + 80 = 90$, also per Kilogramm $Q = 1000 \times 90 = 90000$ Wärmeeinheiten. In Columne 6 (q) für die Anfangstemperatur der Materialen von 10° und für $\vartheta = 0$ findet man q 38,9 und Columne 2, $p = 0{,}85$

$$\frac{Q}{q} = \frac{90000}{38{,}9} = 2317 \text{ Grm.} = 2{,}318 \text{ Kilo Salz;} \quad p\,\frac{Q}{2} = \frac{Q}{q} = 1{,}97 \text{ Kil. Wasser.}$$

Im Allgemeinen ist nun $Q = Pc\,(t - \vartheta)$, wenn P das Gewicht, c die Wärmecapacität, t die Anfangs- und ϑ die gewünschte Endtemperatur des Körpers bedeuten.

In der Praxis ist noch Folgendes zu beachten: 1. Der Wasserwerth der Gefässe. 2. Kälteverluste nach Aussen. 3. Die Lösung der letzten Menge des Salzes in der nahezu schon gesättigten Mischung geschieht nur sehr langsam, auch wenn das Salz fein gepulvert ist und die Flüssigkeit in Bewegung erhalten wird — was nicht unterlassen werden darf.

1	2	3	4	5	6			
Mischt man		So werden absorbirt an Wärmeeinheiten per Molekül (W)	Die Temperatur der Lösung sinkt um (Δt)	Die Lösung ist gesättigt bei ϑ	Abkühlungswerth der Lösung per Gramm Salz für die Temperatur ϑ (τ) wenn die Anfangstemperatur der Materialien = (q)			
1 Molekül Salz mit (m)	1 Grm. Salz mit (p)				20° C.	15°	10°	5°
3,35 Mol. H_2O	0,75 Grm. Wasser	3975 W.-E.	44,7° C.	+ 5° C.	33,0 W.-E.	38 W.-E.	44,1 W.-E.	49,7 W.-E.
3,79	0,85	4083	42,2	0	26,8	32,9	38,9	45,0
3,98	0,90	4127	41,3	— 2	24,1	30,3	36,6	42,8
4,18	0,94	4172	40,3	— 4	21,1	27,5	34,0	40,5
4,39	0,99	4217	39,3	— 6	17,8	24,5	31,2	37,9
4,61	1,04	4264	38,3	— 8	14,4	21,3	28,3	35,3
4,84	1,09	4311	37,4	—10	10,6	17,8	25,1	32,3
5,08	1,14	4358	36,4	—12	6,7	14,1	21,6	29,1
5,34	1,20	4408	35,5	—14	2,3	10,1	17,9	25,7
5,61	1,26	4457	34,6	—16	—	5,7	13,8	21,9
5,82	1,31	4494	33,9	—17,5	—	2,3	10,6	18,9
6,63	1,49	4629	31,5	—16	—	0,9	10,1	19,3
7,98	1,80	4825	28,3	—14	—	—	9,1	19,8
9,77	2,20	5041	26,0	—12	—	—	9,7	21,8
12,26	2,76	5281	22,1	—10	—	—	6,5	21,4
16,03	3,61	5524	18,1	— 8	—	—	0,4	19,4
100,00	5,03	5863	14,0	— 6	—	—	—	15,8
200,00	7,82	6216	9,7	— 4	—	—	—	5,4
22,34	16,57	6625	5,0	— 2	—	—	—	—
34,99	22,50	6738	3,7	— 1,5	—	—	—	—
73,64	45,00	6907	1,9	— 0,8	—	—	—	—

4. Ist die berechnete Endtemperatur genau gleich der gewünschten, so tritt am Schlusse der Umstand ein, dass wegen der geringen Temperaturdifferenz des Körpers u. der Kältemischung die Wärmeleitung nahezu gleich 0 wird, also nur langsam vor sich geht. Die Punkte 3 und 4 rathen daher, das Salz und Wasser einer etwas tieferen Endtemperatur (ϑ) entsprechend zu mischen, resp. zu berechnen. (Wien. Sitzber. **72**. 535; C.-Bl. 1875. 753.)

H. W. Vogel, Neue Beobachtungen über die *Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 667.)

2. Allgemeine Chemie.

Fr. Krafft, Ueber die *Entwickelung der theoretischen Chemie*. Vortrag, gehalten in der Aula der Universität Basel am 16. Nov. 1875.

Andrews, Ueber gewisse *Methoden physikalisch-chemischer Untersuchungen*. (Chem. News. **33**. 188.)

Klingel, Beziehung zwischen dem *mechanischen Wärmeäquivalente und den Moleculargewichten*. Die Gesetze für die Gase von Mariotte und Gay-Lussac werden bekanntlich durch die Formel

$$\frac{p}{\gamma} = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$$

ausgedrückt, in welcher p der Druck des betreffenden Gases in Kilogramm auf das Quadratmeter, γ das Gewicht eines Cubikmeters des Gases, t die Temperatur desselben vom Eispunkte aus gerechnet, α der Ausdehnungscoëfficient und R eine Constante ist, welche für jedes Gas einen besonderen Werth hat. Letztere wird aus dem Zustande des Gases bei 0° und 760 Mmtr. Barometerdruck nach der Formel

$$R = \frac{p_0 \alpha}{\gamma_0}$$

berechnet, worin $p_0 = 10334$ Kilogrm. ist und α den Mittelwerth 0,003665 hat.

Für die folgenden Gase z. B. wurden die beigesetzten Werthe gefunden:

für Wasserstoff	$R = 422{,}612$	für Chlor	$R = 11{,}941$
für Stickstoff	„ = 30,134	für Kohlensäure	„ = 19,143
für Sauerstoff	„ = 26,475	für Schwefelwasserstoff	„ = 24,612.

Der fast gleiche Werth von R für Wasserstoff mit dem mechanischen Wärmeäquival. $E = 424$ Kilogrammtr. musste sofort auffallen, wurde aber bis zum Beweise des Gegentheiles als Zufall betrachtet. Diesen Beweis des Gegentheiles zu liefern, d. h. den Zusammenhang des mechanischen Wärmeäquivalentes mit den Werthen von R für alle Gase nachzuweisen, ist der Zweck der nachfolgenden Zeilen. Wenn man einen solchen Zusammenhang voraussetzt, so ist das Nächstliegende die Annahme, dass man allgemein

$$xR = 422{,}612$$

setzt. Daraus ergiebt sich

$$x = \frac{422{,}612}{R}$$

und wenn man mit den angeführten Werthen von R dividirt, so ergeben sich folgende Quotienten:

für H	$x = 1$	für O	$x = 15{,}963$	für CO_2	$x = 22{,}077$
für N	$x = 14{,}025$	für Cl	$x = 35{,}391$	für SH_2	$x = 17{,}171$

aus denen auf den ersten Blick ersichtlich ist, dass sie mit den Atomgewichten, bez. mit den halben Moleculargewichten der Stoffe fast genau übereinstimmen.

Auch für eine Reihe anderer Gase lieferte die Rechnung gleich gute Ergebnisse. Es ist demnach, wenn q das Moleculargewicht bedeutet, $x = \frac{q}{2}$ und

$$\frac{qR}{2} = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Das Product aus dem halben Moleculargewichte und der Constanten R der Mariotte-Gay-Lussac'schen Formel ist gleich dem mechanischen Wärmeäquivalente.

Bemerkt muss dazu werden, dass die letztere Gleichung ebenso, wie das Mariotte'sche Gesetz nur für vollkommene Gase volle Geltung hat. Von den Folgerungen, welche aus der Gleichung (1) gezogen werden können, seien hier kurz folgende erwähnt. Substituirt man in die Gleichung (1) den Werth von R, so erhält man:

$$\frac{q\alpha p_0}{2\gamma_0} = E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und daraus

$$\gamma_0 = \frac{q\alpha p_0}{2E}.$$

Aus dieser Gleichung kann für jeden Stoff aus dem Moleculargewichte seine Gasdichte berechnet werden, auch wenn derselbe in gasförmigem Zustande wenig oder gar nicht bekannt ist. In Gl. (2) ist ferner $\frac{q}{\gamma_0}$ das Molecular-Volumen, welches für alle Gase nahezu den gleichen Werth hat. Das Product des halben Molecular-Volumens mit dem Ausdehnungscoëfficienten α stellt aber den Weg dar, den der Druck p_0 zurücklegt. Die linke Seite der Gl. (2) stellt daher eine Arbeit dar, gleich wie das mechanische Wärmeäquivalent. Drückt man endlich durch C_p und C_v die Wärmecapacitäten eines Gases bei constantem Drucke und constantem Volumen aus, so besteht bekanntlich die Gleichung

$$E = \frac{R}{C_p - C_v}$$

und wenn man statt E seinen Werth aus Gl. (1) einsetzt, so ergiebt sich

$$q = \frac{2}{C_p - C_v}.$$

Die Zahl 2 dividirt durch die Differenz der Wärmecapacität giebt daher das Moleculargewicht. (Pogg. Ann. **158**. 160.)

3. Anorganische Chemie.

I. Remsen, Bemerkungen über das *Phosphoroxychlorid*. Vf. erhielt dasselbe mit Leichtigkeit, indem er ozonisirten Sauerstoff durch Phosphortrichlorid leitete. Hieran knüpft Vf. Betrachtungen über die Constitution dieser Verbindung, verglichen mit dem Sulphochlorid und dem Pentachlorid. (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 365.)

Hammerl, Ueber die *Löslichkeit des Chlorcalciums im Wasser*. (Wien. Sitzungsber. **72**. 287; C.-Bl. 1875. 562.)

E. Fremy, Ueber die *Salze des Mangansuperoxydes*. Man kennt eine grössere Zahl von Oxyden, welche sich sowohl indifferent, als auch sauer und basisch verhalten können. Hierher gehört das Mangansuperoxyd. Im wasserfreien Zustande löst es sich weder in Säuren noch in alkalischen Flüssigkeiten, wonach man es als ein indifferentes Oxyd zu behandeln hat. In einigen seiner Reactionen trägt es den Charakter eines Salzes, bestehend aus Mangansäure und Manganoxydul; denn durch schmelzendes Kali spaltet es sich nach der Gleichung:

$$2\,MnO_2 + KO,HO = MnO_3,KO + MnO,HO.$$

Diese Entstehung von mangansaurem Kali ohne Einwirkung eines äusseren Oxydationsmittels und ohne Entwickelung von Wasserstoff charakterisirt das Mangansuperoxyd und gestattet, es leicht von anderen Oxyden des Mangans zu unterscheiden, welche nur durch die Einwirkung oxydirender Substanzen Mangansäure geben. In anderen Fällen wiederum lässt sich das Mangansuperoxyd als eine Metallsäure betrachten. Denn man findet in der Natur Verbindungen desselben mit verschiedenen Basen, z. B. mit Baryt, und Weldon hat zahlreiche Verbindungen mit Kali, Natron, Kalk und Magnesia hergestellt. — Vf. will nun zeigen, dass das Mangansuperoxyd in gewissen Fällen auch die Rolle einer wahren Base spielen kann. Er behandelte 100 Grm. übermangansaures Kali mit 500 Grm. Schwefelsäure, welche mit 150 Grm. Wasser verdünnt und zuvor gehörig abgekühlt war. Hierdurch wurde die Uebermangansäure zuerst in Form einer öligen Flüssigkeit abgeschieden, welche sich aber allmälig unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzte; nach einigen Tagen hörte die Gasentwickelung auf und man erhielt eine dunkelgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich mehrere neue Producte abscheiden liessen. Zuerst betrachtete Vf. den Körper als schwefels. Mangansesquioxyd, allein Alles wies darauf hin, dass hier ein Sulphat des Mangansuperoxydes vorlag $(SO_3)_3,MnO_3$. Zuvörderst nämlich wird das Salz, welches sehr zerfliesslich u. in Schwefelsäure löslich ist, durch Wasser in Mangansuperoxydhydrat, $MnO_3,2\,HO$, zersetzt; dann bleibt in der Flüssigkeit, aus welcher die Abscheidung dieses Oxydes erfolgt, falls nicht reducirende Körper darauf eingewirkt hatten, nur Schwefelsäure und kein Manganoxydul zurück. Dieser Umstand ist wichtig, denn er zeigt, dass in dem gelben Sulphate die Säure in der That mit MnO_3 verbunden ist. Auch ergab die Analyse das Vorhandensein des Oxydes MnO_3 und nicht Mn_2O_3. Weiter scheidet die gelbe Flüssigkeit schon freiwillig, besser noch durch Sättigen mit schwefelsaurem Kali ein schwarzes basisches Sulphat

ab, dessen Zusammensetzung SO_3,MnO_2 ist, und dieses reproducirt auf Zusatz von Schwefelsäure wieder das ursprüngliche gelbe Sulphat. Endlich verbinden sich gewisse Salze, z. B. das schwefelsaure Manganoxydul und schwefels. Kalium mit dem gelben Sulphate u. geben krystallisirte Doppelsalze, welche das obige Mangansuperoxyd enthalten. Bei der Analyse dieser Verbindung begegnete Vf. noch einer anderen Verbindung von nicht minderem Interesse, welche indess die gleichen Schwierigkeiten bot als jene gelbe Flüssigkeit; denn sie zersetzt sich mit Wasser, oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur fast alle organischen Körper und ist nur bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure beständig. Man kann sie daher durch poröses Porcellan isoliren u. von ihren Zersetzungsproductenreinigen. Von letzteren hat Vf. 5 isolirt, nämlich amorphes und krystallisirtes Mangansuperoxydhydrat, verschiedene basische Sulphate des Mangansuperoxydes, ein krystallinisches Doppelsalz von Manganoxydul und Mangansuperoxyd und eine gleichfalls krystallinische Verbindung, welche durch Einwirkung des letzteren auf zweifach-schwefelsaures Kali entsteht. Die beiden Superoxydhydrate wurden erhalten, indem man eine kleine Menge Wasser in die gelbe Flüssigkeit brachte und diese einige Stunden lang der Luft aussetzte. Das Oxydulhydrat löst sich in warmer conc. Schwefelsäure und reproducirt dasselbe Sulphat; beim Erwärmen zersetzt es sich sofort unter Sauerstoffentwickelung und Entstehung von Manganoxydhydrat. Wenn man das gelbe Sulphat feuchter Luft aussetzt und durch poröses Porcellan die allmälig entstehenden Körper abscheidet, so erhält man die oben genannten schwarzen basischen Superoxydsulphate. Am häufigsten wurde das Salz $SO_3,MnO_2 + aq$ abgeschieden. Diese letzteren Salze lösen sich alle in überschüssiger Schwefelsäure und regeneriren das gelbe Salz. In einer früheren Arbeit hat Vf. mitgetheilt, dass er durch Behandlung des gelben Sulphates mit Manganoxydulsulphat ein Salz erhalten habe, welches die Schwefelsäure rosa färbt (S. 307). Dieses hat die Zusammensetzung $4SO_3,MnO_2,MnO, 9HO$. Die Elemente desselben können auf verschiedene Weise gruppirt werden; wenn man aber die Eigenschaften der Verbindung u. ihre Entstehungsweise ins Auge fasst, so scheint es am richtigsten, dasselbe als ein Doppelsulphat von Manganoxydul und Mangansuperoxyd anzusehen: $(SO_3)_3,MnO_2,(SO_3)_2,MnO, 9HO$. Das Salz entsteht unter verschiedenen Bedingungen, besonders aber durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd oder bei der Zersetzung des Superoxydsulphates durch Reductionsmittel: vorsichtiges Zusetzen von Alkohol zur schwefelsauren Lösung des gelben Salzes giebt unmittelbar das Doppelsalz. Dasselbe wird durch Wasser zersetzt, wobei sich Mangansuperoxydhydrat abscheidet, während in der Flüssigkeit ein saures Oxydsulphat gelöst bleibt. Wenn das Salz in Gegenwart von zweifach schwefelsaurem Kali krystallisirt, so entsteht eine Reihe kastanienbrauner krystallisirter Körper, welche man als dem rothen Sulphate entsprechende Salze, in welchen das Oxydulsulphat theilweise oder ganz durch Kaliumsulphat ersetzt ist, betrachten kann. Da in dem rosa gefärbten Salze die Schwefelsäure mit MnO und MnO_2 zu gleichen Aequivalenten verbunden ist, so könnte man annehmen, dass hier ein Mangansesquioxydsalz vorliege. Vf. kann indess diese Meinung nicht theilen, weil das Salz durch Alkali zersetzt einen Niederschlag giebt, der an Ammoniak eine beträchtliche Menge Manganoxydul abtritt und Mangansuperoxyd zurücklässt, während das Mangansesquioxyd diese Zersetzung nicht erleidet. — Vf. erwähnt schliesslich, dass das Mangansuperoxyd nicht das einzige Salz von der Formel RO_2 ist, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden; vielmehr hat er bereits seit einiger Zeit verschiedene Verbindungen der Zinnsäure SnO_2 mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc. hergestellt, welche ebenso bestimmt den Charakter wahrer Salze tragen wie die des Mangansuperoxydes und eine gewisse Analogie mit diesen letzteren besitzen. (C. r. **82**. 1231.)

C. Friedel und **J. Guérin**, Ueber *Chlor- und Stickstoffverbindungen des Titans.* (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 24; C.-Bl. 1876. 4. 114. 322.)

4. Organische Chemie.

A. Bielohoubek, *Darstellung von Methylpropylcarbinol.* Vf. hat unter Einhaltung neuer Bedingungen die Schwierigkeit, welche in Bezug auf die Hydrogenisation des Methylpropylketons seither bestanden, glücklich umgangen und das erhaltene Methylpropylcarbinol näher untersucht. (Wien. Anz. 1876, 106; Ber. Chem. Ges. **9**. 924.)

O. Völker und **A. Bielohoubek**, *Darstellung von Propylenglykol.* Der erstgenannte Autor hat versucht aus Propylenbromid, der letztere aus Propylenchlorid nach Zeller und Hübner mittels kohlensauren Kalis Propylenglykol darzustellen, doch in beiden Fällen ohne Erfolg. (Wien. Anz. 1876. 106; Ber. Chem. Ges. **9**. 924.)

A. Bielohoubek, Ueber die *höher siedenden Producte der Einwirkung von Chlor auf Propylen.* Unter diesen wurde neben Trichlorhydrin ein bei 123° C. siedendes Isomeres $C_3H_5Cl_3$ aufgefunden. (Wien. Anz. 1876. 106; Ber. Chem. Ges. **9**. 924.)

F. Loidl hat die *Fumarsäure* durch Erhitzen mit wässriger Natronlauge in *Aepfelsäure* übergeführt. Die erhaltene Aepfelsäure ist optisch inactiv. (Wien. Anz. 1876. 106; Ber. Chem. Ges. **9**. 925.)

C. Böttinger, Die *trockene Destillation der Weinsäure.* (Aufklärungsversuch I.) Die Weinsäure zerfällt bei der trockenen Destillation zunächst nur in Wasser, Kohlensäure und Brenztraubensäure, welche letztere sich dann weiter in Brenzweinsäure, Uvinsäure, identisch mit der Pyrotritarsäure, Essigsäure und ein Harz zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 670.)

J. Annaheim, Ueber einen *neuen Kresolfarbstoff*. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die vierfache Menge Steinkohlentheerkresol (Siedep. 195—202° oder 202—206°) bei 120—130° erhielt Vf. eine dunkle zähflüssige Masse, die sich in Eisessig mit schöner fuchsinrother Farbe auflöste. Eine Gasentwicklung (SO_2) oder gar eine Verkohlung findet bei dem Processe nicht Statt. Gegen Säuren scheint der Farbstoff beständig zu sein; hingegen nimmt schon die alkoholische Lösung nach kurzer Zeit eine Missfarbe an; Alkalien, worin er sich anfangs mit blaugrüner Farbe löst, zerstören ihn vollständig. (Ber. Chem. Ges. **9**. 662.)

Wlad. Rimarenko, Ueber das *β-Chlornaphtalin*. Schäffer erhielt durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf β-Naphtol kein Chlornaphtalin, sondern nur den Phosphorsäureäther des Naphtols $PO(OC_{10}H_7)_3$. Vf. wiederholte diesen Versuch, setzte aber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids länger fort und erhielt ein Product, welches bei der Analyse die Zusammensetzung des Chlornaphtalins $C_{10}H_7Cl$ zeigte, und zwar ergab eine Vergleichung mit dem einzigen bis jetzt bekannten Chlornaphtalin, dass es mit diesem nicht identisch, sondern β-Chlornaphtalin war. Es ist ein fester Körper, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht löslich, aber nur aus alkoholischer Lösung gut krystallisirend; Schmelzp. 56°, Siedep. 256—258° bei 751 Mm. (corr. 264—266° unter demselben Drucke); spec. Gew. 1,2656 bei 16°; wird durch Erhitzen mit stark alkoholischem Kali bis auf 220° nicht verändert. — Ausserdem wurde noch die Bildung von Dichlornaphtalin beobachtet. — Noch auf eine andere Weise erhielt Vf. das β-Chlornaphtalin. Carius hat früher (1860) gefunden, dass durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf naphtalinschwefelsaure Salze ein Chlornaphtalin entstand, welches er für identisch mit dem von Lawrent dargestellten α-Chlornaphtalin hielt. Nach des Vf's. Untersuchungen aber ist das Product ein Gemenge von α- und β-Chlornaphtalin, welches letztere in reinem Zustande erhalten wird, wenn man das Superchlorid auf reines β-naphtalinsulphos. Natrium einwirken lässt. — Die Arbeiten von Cleve und Juhlin-Dannfelt sind dem Vf. erst nach Vollendung seiner Untersuchungen bekannt geworden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 663.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves**, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin*. Eine Mischung von 8 Thln. reinen Naphtalins und 3 Thln. Schwefelsäure wurde in einer geräumigen Retorte auf 180° erhitzt. Nach 2 oder drei Stunden begann etwas Wasser überzugehen und das Thermometer sank, worauf man die Hitze steigerte, um die Temperatur constant zu erhalten. Nach abermals einer Stunde, als kein Wasser mehr überging, wurde die Wärmequelle entfernt und der Apparat auf 100° abgekühlt. Hierauf setzte man 4 Thle. siedendes Wasser zu und goss die Mischung aus. Nach dem Abkühlen bestand dieselbe aus zwei Schichten: die untere war dunkelgrün, teigig, krystallinisch und bestand fast ganz aus reiner β-Sulphonsäure; die obere, blass braungelb gefärbte, war erstarrt und bestand aus einer neuen schwefelhaltigen Verbindung, gemischt mit überschüssigem Naphtalin. Letztere Schicht wurde von der krystallinischen getrennt und im Wasserdampfstrome destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging Naphtalin über und ein braunes Oel, welches sich am Boden ansammelte und beim Abkühlen erstarrte. Um die schwefelhaltige Verbindung krystallinisch zu erhalten, wurde jene erstarrte Schicht gepulvert, mit Schwefelkohlenstoff erhitzt, heiss filtrirt und der unlösliche Antheil mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Die Lösung setzt nach längerem Stehen eine beträchtliche Menge harter dicker prismatischer Krystalle von *α-Naphtalinsulphon* ab, welche mit nadelförmigen Krystallen untermischt sind. Von letzteren wird es entweder mechanisch oder durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff getrennt. Im reinen Zustande besitzt das α-Naphtalinsulphon den Schmelzp. 123° und entspricht der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$. Es ist farblos, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und daraus zum grössten Theile beim Abkühlen in opaken Massen oder durchscheinenden Tafeln krystallinisch; schwer löslich in Aether und in heissem Schwefelkohlenstoff und aus letzterer Lösung in compacten durchscheinenden schiefen Prismen krystallisirend; leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, wenig löslich in Petroleum. Durch heisse conc. Schwefelsäure wird es gelöst, wobei jedenfalls eine Sulphonsäure entsteht; mit Salpetersäure bildet sich ein leicht schmelzbares Nitroderivat, welches sich aus alkoholischer Lösung krystallisiren lässt. Durch Chromsäure wird das Naphtalinsulphon nicht angegriffen, durch eine Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig aber rasch oxydirt. Fügt man Wasser zur Lösung, so wird eine blassgelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz niedergeschlagen. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Antheil des Rohproductes besteht fast ganz aus *β-Naphtalinsulphon* und lässt sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol reinigen. Die oben erwähnten nadelförmigen Krystalle, welche zugleich mit dem α-Naphtalinsulphon erhalten wurden, bestehen aus β-Naphtalinsulphon. Letzteres krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 177° und hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}SO_2$.

Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroleum, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, ziemlich löslich in heissem Benzol und Eisessig. In heisser conc. Schwefelsäure wird es unter Entstehung einer Sulphonsäure gelöst und bei geringem Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 schmilzt es zuerst zu einer orangebraunen öligen Flüssigkeit, welche sich dann bald in der heissen Säure auflöst; wird die Lösung jetzt abgekühlt, so scheidet sich der grösste Theil des Nitroderivates in Form eines Oeles ab, welches nach einiger Zeit erstarrt; wenn man aber die heisse Lösung mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. verdünnt, darnach noch 1 oder 2 Minuten erhitzt und nun abkühlen lässt, so erhält man eine andere Verbindung in Form mikroskopischer Krystalle. Diese sind schwer löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol; sie geben bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure eine Amidoverbindung. Auch dieses Naphtalinsulphon wird so wenig wie sein Isomeres durch Chromsäuremischung angegriffen, durch eine Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig aber rasch oxydirt. Auch hier scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein blassgelber in Alkohol leicht löslicher Körper ab.

Stenhouse hat früher gezeigt, dass Phenylsulphid $C_{12}H_{10}S$ durch Einwirkung oxydirender Substanzen leicht in Sulphobenzid $C_{12}H_{10}SO_2$ verwandelt wird. Um zu sehen, wie sich das Naphtylsulphid $C_{20}H_{14}S$ unter ähnlichen Umständen verhält, wurde α-Naphtylsulphid, welches die Vff. von Armstrong erhielten, mit Chromsäuremischung behandelt: die Verbindung oxydirte sich rasch, aber das Product war harzig und konnte auf keine Weise in eine krystallinische, den oben beschriebenen Körpern ähnliche Verbindung umgewandelt werden. (Chem. N. **33**. 151; Ber. Chem. Ges. **9**. 682.)

Ed. Hoffmann, Ueber *Hesperidin*. Wie Vf. früher gezeigt, spaltet sich das Hesperidin durch Säuren in Glykose und einen krystallinischen Körper. Diesem ertheilt er jetzt den Namen *Hesperetin* und der aus ihm durch Einwirkung von Alkalien entstehenden Säure den Namen *Hesperetinsäure*. Ausser letzterer entsteht dabei noch Phloroglucin:

$$O\!<\!\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_{10}H_9O_3\end{matrix} + H_2O = C_6H_6O_3 + C_{10}H_{10}O_4.$$

Hesperetin. Phloroglucin. Hesperetinsäure.

Hesperetin zerfällt ferner durch einfaches Erhitzen mit Wasser bei 250° in zugeschmolzenen Röhren in ein nach Vanillin riechendes Zersetzungsproduct. Hierüber wie über die Einwirkung von ClH und JH und die durch Oxydation der Hesperetinsäure entstehenden Producte behält sich Vf. weitere Mittheilungen vor. Was die Entstehung des Hesperetins betrifft, so erklärt sich diese (ohne Eintritt von Wasser), wenn man für das Hesperidin die Formel $C_{32}H_{26}O_{12}$ annimmt:

$$C_{32}H_{26}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$$

Hespiridin Glykose Hesperetin;

und eine den bis jetzt beobachteten Spaltungs- und Zersetzungsproducten des Hesperidins Rechnung tragende Constitutionsformel für dasselbe wäre $O(C_6H_5O_4)(C_{10}H_{10}O_3) + C_6H_{12}O_6$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 685; vgl. die vorläuf. Mitth. von Hilger S. 261.)

Ed. Hoffmann, *Hesperidin de Vry; Aurantiin; Murrayin.* Das Hesperidin de Vry ist nicht identisch mit dem in der vorigen Mittheilung untersuchten Glykosid (dem *Hesperidin* Lebreton-Pfeffer's). Letzteres kommt in fast allen Pflanzentheilen von Citrus aurantium, Limetta vor, wahrscheinlich auch in anderen Citrusarten; Schmelzp. 245°, in Wasser unlöslich, von weisser Farbe; wird durch Eisenchlorid braunroth; Formel $C_{32}H_{26}O_{12}$. — Das Hesperidin de Vry nennt Vf. *Aurantiin*. Es findet sich in den Blüthen von Citrus decumana; Schmelzp. 171°; in H_2O löslich, von citronengelber Farbe; wird mit Eisenchlorid braunroth; Zusammensetzung $C_{33}H_{36}O_{12} + 4H_2O$. — Das *Murrayin*, welches von de Vry auf Java aus den Blüthen von Murraya exotica dargestellt worden ist, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_{10}$; Schmelzp. 170° (Blas); wird durch Eisenchlorid blaugrün. — Endlich gehört hierher das *Limonin*, welches in den Samen verschiedener Citrusarten vorkommt und von Weltzien und Bernays untersucht worden ist. Schmelzp. 245°; Zusammensetzung unsicher. Die Glykosidnatur desselben hat bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden können. Vielleicht werden Paterno und Briosi, welche sich mit dem Studium dieses Körpers beschäftigen (S. 278) hierüber weiteren Aufschluss bringen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 690.)

E. Schmidt, Ueber das *Aloïn der Barbados-Aloë*. (Arch. Pharm. [3] **8**. 496; C.-Bl. 1875. 759.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Gautier, Ueber den *Alkoholgehalt der Früchte*. Vf. erhielt, als er 3 Aepfel im Gesammtgewichte von 300 Grm. nach dem Zerquetschen destillirte, ungefähr 0,8 Grm. Alkohol, aber keinen Aether. Der Alkohol wurde charakterisirt durch seine Entzündbarkeit, seinen Siedepunkt und die Umwandlung in Essigsäure und Aldehyd. Bemerkenswerth ist, dass

dieser Alkohol, der in den Früchten ohne Mitwirkung des gewöhnlichen Alkoholfermentes entsteht, von einem rothen Farbstoffe begleitet ist, welcher Aehnlichkeit mit dem Farbstoffe des Weines besitzt und zugleich mit dem Alkohol entsteht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 433.)

H. Struve, *Osmotische Erscheinungen bei Pflanzen- und Thierzellen*, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether. (Bull. de l'Acad. de St.-Pétersb. **21**. 243.)

J. L. W. Thudichum, Ueber einige *Reactionen des Biliverdins*. Monobrombiliverdin $C_8H_8BrNO_2$ wurde durch Einwirkung von Bromdampf, mit trockener Luft gemischt, auf fein gepulvertes Biliverdin und Erhitzen des Productes auf 100° dargestellt. Es ist ein schwarzes, in Aether unlösliches, in Alkohol sehr wenig lösliches Pulver; löslich in Schwefelsäure, aber daraus durch Wasser wieder fällbar; ferner löslich in kaustischem Natron und daraus durch Essigsäure in Form brauner Flocken abscheidbar. — *Hydrobiliverdin* wird durch Behandlung einer Lösung von Biliverdin in verdünnter Natronlauge mit Natriumamalgam erhalten. Seine verdünnte alkoholische Lösung giebt ein Spectrum, welches ein die Linie *F* bedeckendes Absorptionsband zeigt, das sich von den breiten Absorptionsstreifen zwischen *E* und *F* der Lösungen von Hydrobilirubin bestimmt unterscheidet. (Chem. N. **33**. 198.)

J. L. W. Thudichum und **C. T. Kingzett**, Ueber *Glycerinphosphorsäure* und deren Salze aus den phosphorhaltigen Substanzen des Gehirns. Durch mehrstündiges Kochen von *Kephalin* $C_{42}H_{79}NPO_{13}$ mit Barytwasser wurde eine Lösung erhalten, welche eine oder zwei stickstoffhaltige Basen und die Bariumverbindung der Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH_2)BaPO_4,H_2O$ enthielt. Die Vff. beschreiben das letztere Salz sowie das normale und saure Calciumsalz und das Bleisalz, ferner ein Alkoholat des Bariumsalzes, welches 20,9 p. c. Alkohol und 11,14 p. c. Wasser enthielt. Eine Verbindung, in welcher der Phosphor in einem niederen Oxydationszustande enthalten ist, konnte in dem Gehirn nicht aufgefunden werden. (Chem. N. **33**. 198.)

A. Gautier, Ueber die *Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Insecten*. Gleichwie Vf. früher Kaninchen, welche mit Cyanwasserstoffsäureanhydrid vergiftet waren, mehrere Minuten nach dem anscheinend eingetretenen Tode durch künstliche Respiration mittels Chlor wieder ins Leben zurückrufen konnte, so gelang es ihm auch Insecten, die auf gleiche Weise vergiftet waren, durch Chlor wieder zu beleben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 433.)

Untersuchungen über die Hippursäurebildung im Körper des Herbivoren bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel,

von

Dr. H. Weiske.

(Schluss.)

Nachdem durch obige Wiesenheufütterung für beide Versuchshammel das Vermögen, bei entsprechender Fütterung normale u. gleichmässige Mengen von Hippursäure zu produciren, nachgewiesen worden war, erhielt Hammel I unmittelbar nach Schluss jener Periode zu dem früheren Wiesenheuquantum* täglich 15 Grm. Kochsalz. Die Resultate gestalteten sich folgendermaassen:

Hammel I.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-consum	Harn			
			Menge	Spec. Gew.	N	Hippursäure
15. März	2 Pfund Wiesen-	1339 Gr.	809 C.-C.	1,058	9,67 Gr.	15,22 Gr.
16. „	heu + 15 Grm.	1502	800	1,058	9,46	16,25
17. „	NaCl	1927	849	1,057	9,00	16,55
18. „		1966	997	1,041	9,55	16,33
Mittel:		1684 Gr.	864 C.-C.	1,054	9,42 Gr.	16,09 Gr.

*Das in den verschiedenen Perioden verfütterte Wiesenheu war stets von gleicher Qualität.

In Folge der Beigabe von täglich 15 Grm. Kochsalz zu dem früheren Futter hatte sich also das Harnvolumen, sowie auch der Wasserconsum nicht unwesentlich vermehrt; ebenso hatte die zur Ausscheidung gelangte N- und Hippursäuremenge eine geringe Steigerung erfahren. Es findet demnach die von Grouven (Physiolog. chem. Fütterungsversuche. Berlin 1864) beim Rinde gemachte Beobachtung, dass nach Kochsalzbeigabe zum Futter die Hippursäureausscheidung im Harne sehr bedeutend sinkt, hier keine Bestätigung.

Weiter sollte jetzt festgestellt werden, ob, event. in welchem Maasse die Beigabe von Cerealien- oder Leguminosenkörnern, sowie von geschälten Kartoffeln zum Wiesenheu die Hippursäurebildungsfähigkeit des letzteren vermindert. Es wurde daher in den 3 folgenden Perioden regelmässig nur 1 Pfd. Wiesenheu u. daneben 1 Pfd. Weizen-, resp. Bohnenkörner oder 4 Pfd. frische geschälte Kartoffeln verabreicht, so dass auf 1 Thl. Wiesenheutrockensubstanz annähernd immer 1 Thl. Trockensubstanz des betreffenden Beifutters kommt.

Nachdem vor jeder einzelnen Periode eine Vorfütterung von 4 Tagen Statt gefunden hatte, wurde mit dem Sammeln des Harns begonnen und bei dessen Untersuchung nachstehende Resultate erhalten:

Hammel I.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-consum	Harn		
			Menge	Spec. Gew.	Hippursäure
23. März	1 Pfd. Wiesen-	1410 Grm.	571 C.-C.	1,033	6,93 Grm.
24.	heu + 1 Pfd.	1450	674	1,029	5,38
25.		1155	442	1,045	6,77
26.	Weizen	1155	389	1,048	6,20
Mittel:		1293 Grm.	517 C.-C.	1,039	6,32 Grm.
31. März	1 Pfd. Wiesen-	1760 Grm.	620 C.-C.	1,052	5,02 Grm.
1. April	heu + 1 Pfd.	1380	638	1,052	5,54
2.		1820	625	1,052	4,67
3.	Bohnen	1680	602	1,058	3,46
Mittel:		1660 Grm.	621 C.-C.	1,054	4,67 Grm.
8. April	1 Pfd. Wiesen-	1110 Grm.	640 C.-C.	1,043	2,89 Grm.
9.	heu + 4 Pfd.	790	510	1,058	2,58
10.		1030	510	1,049	2,52
11.	Kartoffeln	920	490	1,053	3,37
Mittel:		963 Grm.	538 C.-C.	1,051	2,84 Grm.

Da erfahrungsmässig 1 Pfd. Wiesenheu 8 Grm. Hippursäure lieferte, so fand analog den von Henneberg und Stohmann beim Rinde gefundenen Resultaten auch hier in Folge der Beigabe von leicht verdaulichen Futtermitteln zum Wiesenheu eine Verminderung der Hippursäure Statt. Am geringsten tritt dieselbe bei Weizen-, stärker bei Bohnen- und am bedeutendsten bei Kartoffelfütterung hervor. Dagegen scheinen solche Futtermittel, welche an und für sich ebenfalls keine oder doch nur ganz geringe Mengen von Hippursäure zu bilden vermögen, deren Verdaulichkeit aber keine wesentlich andere ist, als diejenige des Wiesenheues, die Hippursäurebildungsfähigkeit des letzteren nicht herabzudrücken. Dasselbe scheint der Fall zu sein, wenn neben Wiesenheu von dem leicht verdaulichen Beifutter nur geringe Quantitäten ver-

abreicht werden. So fand z. B. HOFMEISTER (a. a. O. 466), dass grössere Mengen Kleeheu oder kleinere Quantitäten Kartoffeln, neben Wiesenheu verfüttert, die Hippursäurebildungsfähigkeit des letzteren nicht beeinflussen.

Unmittelbar nach der oben angeführten Wiesenheufütterung vom 11. bis 14. März erhielt Hammel II unter steter Verabreichung desselben Heuquantums zunächst steigende Beigaben von Salicylsäure, hierauf 1 Tag lang wieder ausschliesslich Wiesenheu und alsdann, nachdem der Harn keine Salicylsäurereaction mehr gab, steigende Beigaben von Benzoësäure. Zuletzt wurde wieder 4 Tage lang Wiesenheu ohne jegliche Beigabe gefüttert. Die Salicyl-, resp. Benzoësäure erhielt das Thier in warmem Wasser suspendirt alle 2 Stunden in kleinen Dosen, wobei, da das Thier gegen beide Säuren keinen besonderen Widerwillen zeigte, erhebliche Verluste niemals vorkamen.

Während der Salicylsäurefütterung zeigte der Hammel ein durchaus normales Verhalten. In dem Wasserextracte der Fäces trat selbst nach Eingabe von 15 Grm. Säure die charakteristische Salicylsäurereaction mit Eisenchlorid nicht ein, weshalb angenommen werden konnte, dass alle Salicylsäure zur Resorption gelangt war. Der Harn des Versuchsthieres blieb bei Verabreichung dieser Säure stets alkalisch; dagegen trat nach starker Benzoësäurefütterung deutlich saure Reaction auf, weshalb es nöthig war, den zur Untersuchung erforderlichen Harn vor dem Eindampfen mit etwas kohlensaurem Natrium alkalisch zu machen, um eine Verflüchtigung etwa vorhandener Benzoësäure* mit den Wasserdämpfen zu verhindern.

Die Salicyl- und Salicylursäure wurde zugleich mit der Hippursäure aus dem eingedampften Harn durch conc. Salzsäure ausgefällt und der gesammte Niederschlag bei 50°C. getrocknet und gewogen. Um jedoch auch der verschiedenen Löslichkeit der 3 verschiedenen Säuren Rechnung zu tragen, stellte man mittels gewogener Quantitäten verschiedener, den betreffenden Niederschlägen analog zusammengesetzter Mischungen weiter fest, wie viel von dem Gemenge überhaupt und wie viel von jeder einzelnen Säure unter verschiedenen Verhältnissen durch ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen zur Lösung gelangte.

Die hierbei gewonnenen Zahlen dienten zur Berechnung derjenigen Säuremengen, welche vermuthlich in dem gemessenen Filtrate eines jeden Niederschlages gelöst enthalten waren. Durch Erhitzen der aus dem Harn erhaltenen Niederschläge bis auf 100°C. im Luftstrome liess sich das Vorhandensein von Salicylsäure stets leicht nachweisen; dagegen gelang eine quantitative Trennung dieser Säure von den beiden anderen durch Sublimation nicht. Ebenso führten verschiedene andere Versuche, diese 3 Säuren quantitativ zu trennen, zu keinem günstigen Resultate, weshalb es schliesslich zm geeignetsten erschien, deren Mengenverhältniss durch indirecte Analysen aufzufinden. Demgemäss wurde in den verschiedenen Säuregemischen einestheils der Stickstoffgehalt, anderentheils die Acidität durch Titriren gewogener, in warmem Wasser gelöster Mengen mit verdünnter Natronlauge bestimmt u. mit Hülfe dieser beiden als Mittel zweier gut übereinstimmender Analysen erhaltenen Factoren die vorhandene Salicyl-, Salicylur- und Hippursäure berechnet.

Auf diese Weise sind die in nachstehender Tabelle (s. nächste Seite) enthaltenen Werthe für Salicyl-, Salicylur- und Hippursäure während der Salicylsäurefütterung gewonnen.

Die während der Verabreichung von Salicylsäure zur Ausscheidung gelangten Säuremengen zeigen auch an denjenigen Tagen, an welchen die gleichen Quantitäten von Salicylsäure aufgenommen worden waren, nicht unerhebliche Schwankungen, die zum Theil wohl auch in der keineswegs vollkommen fehlerfreien Be-

---

*Die später vorgenommene Untersuchung des nach Salzsäurezusatz entstandenen Niederschlages ergab, dass selbst bei Verabreichung von 15 Grm. Benzoësäure diese Säure nicht, sondern ausschliesslich Hippursäure vorhanden war.

Hammel II.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-Consum	Harn					
			Menge	Spec. Gew.	N	Hippursäure	Salicylurs.	Salicyls.
		Grm.	C.-C.		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
11.—14. März	2 Pfd. Heu ohne Beigabe	—	820	1,043	9,80	16,07	—	—
15. Mai	2 Pfd. Heu u. 5 Gr. Salicyls.	1130	1160	1,031	9,71	12,98	3,08	1,19
16.		1098	567	1,063	9,09	14,90	3,63	2,59
17.		1335	555	1,066	9,21	18,34	2,27	2,56
Mittel:		1188	761	1,053	9,34	15,41	3,00	2,11
18. März	2 Pfd. Heu und 10 Grm. Salicylsäure	811	668	1,059	10,88	12,78	7,96	3,63
19.		925	616	1,058	10,63	15,68	5,22	4,57
Mittel:		868	642	1,059	10,76	14,23	6,59	4,10
20. März	2 Pfd. Heu u. 15 Grm. Salicyls.	1520	1257	1,033	11,43	18,78	9,01	4,84
21. März	2 Pfd. Heu ohne Beigabe	1875	690	1,047	10,77	16,05	2,04	0,98
22. März	2 Pfd. Heu und 5 Grm. Benzoësäure	1467	718	1,044	10,57	24,81		
23.		1400	656	1,049	10,25	24,79		
24.		1402	614	1,049	10,50	25,74		
Mittel:		1423	663	1,047	10,44	25,11		
25. März	2 Pfd. Heu und 10 Grm. Benzoësäure	1430	700	1,055	10,83	31,04		
26.		1425	924	1,045	10,44	32,20		
27.		1615	838	1,043	11,40	31,97		
Mittel:		1490	831	1,048	10,89	31,74		
28. März	2 Pfd. Heu und 15 Grm. Benzoësäure	1250	968	1,046	11,42	36,14		
29.		1640	1018	1,043	11,21	35,34		
30.		1620	632	1,063	10,64	37,98		
Mittel:		1503	873	1,051	11,09	36,49		
31. März	2 Pfd. Heu ohne Beigabe	1890	760	1,053	9,70	16,68		
1. April		1670	640	1,053	10,02	16,63		
2.		1680	1204	1,029	10,28	15,42		
3.		1530	856	1,039	9,69	15,27		
Mittel:		1620	865	1,044	9,92	16,00		

stimmungsweise derselben liegen mögen. Immerhin kann jedoch aus diesen Zahlen mit Bestimmtheit geschlossen werden, dass auch bei kleineren Salicylsäuregaben nicht alle Säure als Salicylursäure ausgeschieden wird, dass indess derjenige Theil, welcher eine Umwandlung in Salicylursäure erfährt, immer grösser ist, als derjenige, welcher unverändert als Salicylsäure im Harn wieder erscheint. Die Salicylsäure verhält sich demnach im Organismus insofern abweichend von der Benzoësäure, als letztere sich in ihrer ganzen Menge, unter übrigens ganz gleichen Verhältnissen, selbst bei Verabreichung bis zu 15 Grm. pro Tag vollständig mit Glycin verbindet, weshalb nach Benzoësäureaufnahme ausschliesslich Hippursäure, aber keine Benzoësäure im Harn auftritt. Bertagnini (Ann. d. Chem. u. Pharmacie 97. 248), welcher bei seinen Versuchen mit Salicylsäure 2 Tage lang stündlich 0,25 Grm. Salicylsäure aufnahm, fand in seinem Harn ebenfalls unveränderte Salicylsäure neben Salicylursäure.

Interessant ist die grosse Gleichmässigkeit, mit welcher während dieser ganzen Versuchsreihe die Hippursäureausscheidung erfolgt ist. Es wurden nämlich im Mittel pro Tag ausgeschieden:

vom 11. bis 14. März	Wiesenheufütterung	ohne Beigabe:	16,07 Grm.
„ 15. bis 20.	„	+ Salicyls.:	16,14
am 21.	„	ohne Beigabe:	16,05
vom 31. März bis 3. April	„	„ „	16,00

Dass auch während der Benzoësäurefütterung vom 22. — 30. März die vom Wiesenheu herrührende Hippursäuremenge im Harn annähernd dieselbe geblieben u. anderentheils alle Benzoësäure als Hippursäure zur Ausscheidung gelangt ist, geht, ausser den analytischen Bestimmungen, einestheils aus der in den einzelnen Perioden der Benzoësäurebeigabe entsprechenden Hippursäurevermehrung, anderentheils aus den durchschnittlich pro Tag in den verschiedenen Zeitabschnitten ausgeschiedenen Stickstoffmengen des Harns hervor.

Legen wir nämlich diejenige Stickstoffmenge zu Grunde, welche durchschnittlich pro Tag vor Beginn der Salicyl- und Benzoësäurefütterung bei Aufnahme von 2 Pfd. Wiesenheu ausgeschieden wurde (9,80 Grm.), so finden wir, dass in den einzelnen Perioden nach Benzoësäurebeigabe eine Steigerung der Stickstoffausscheidung Statt gefunden hat, welche mit der Vermehrung der Hippursäure, resp. des Glycins im Einklange steht.

Aehnliches lässt sich bei der Salicylsäurefütterungsperiode beobachten; die vermehrte Stickstoffausscheidung macht sich hier auch noch am 21. März bemerkbar, an welchem Tage zwar keine Salicylsäure mehr verabreicht, aber doch noch Salicylur- und Salicylsäure im Harn ausgeschieden wurde.

Es berechtigen demnach diese Resultate zu dem Schlusse, dass, sofern im Organismus nach Aufnahme von Benzoësäure oder ähnlichen Substanzen Hippursäurebildung etc. Statt findet, dies nicht, wie Kletzinsky (Henle-Meissner, Jahresber. d. Anat. u. Physiol. 1858. 323) angiebt, auf Kosten des Harnstoffes geschieht, sondern dass eine stärkere Stickstoffausscheidung erfolgt und somit diese Säuren einen stärkeren Stickstoffumsatz hervorrufen. (Eine Ausnahme hiervon hat nur bei Verabreichung von 5 Grm. Salicylsäure vom 15.—17. März Statt gefunden.)

Mit diesen Ergebnissen stehen die von Kerner an sich selbst u. von Meissner und Shepard an Hunden gemachten Beobachtungen im Einklange, bei denen sich nach Benzoësäureaufnahme und Hippursäureausscheidung keine mit dem Stickstoffgehalte der letzteren im Zusammenhange stehende Harnstoffabnahme zeigte.

Zur weiteren Prüfung des Hippursäurebildungsvermögens der verschiedenen Futtermittel wurden ferner in verschiedenen Perioden an Hammel I u. II je 2 Pfd. Erbsen-, Lein-, Weizen- oder Haferkörner verabreicht; die Fütterung mit Leinsamen musste, da sich heftiger Durchfall einstellte, bereits nach 3 Tagen unterbrochen werden. Dagegen währte die Erbsen-, Weizen- und Haferfütterung je 8 Tage und wurden hierbei regelmässig vom 5. bis 8. Versuchstage einer jeden Periode von dem aufgesammelten Harn 200 u. 400 C.-C. zur Hippursäurebestimmung verwendet. Indess schied sich in allen diesen Fällen nach Salzsäurezusatz und 48 stünd. Stehen niemals Hippursäure aus. Der am Boden abgesetzte geringe Niederschlag von Farbstoff etc. zeigte, nachdem er auf's Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet u. gewogen war, weder saure Reaction, noch liessen sich in demselben mikroskopische Hippursäure-Krystalle nachweisen. Die Gesammtmenge dieses nach Salzsäurezusatz aus dem eingedampften Harn ausgeschiedenen Niederschlages betrug im trocknen Zustande auf 24 Stdn. berechnet durchschnittlich 0,5 Grm. Dasselbe negative Resultat wurde nach Fütterung mit Erbsen- und Bohnenstroh, sowie nach Fütterung mit ungeschälten Kartoffeln erhalten. Hieraus geht demnach hervor, dass nicht nur die leicht verdaulichen Leguminosen- u. Cerealienkörner, sondern auch das schwerer verdauliche Erbsen- u. Bohnenstroh (wahrscheinlich alle Leguminosenstroharten), sowie auch ungeschälte Kartoffeln im Körper des Schafes keine Hippursäurebildungsfähigkeit besitzen und zum Theil, wie dies besonders in Bezug auf Kartoffeln, in geringerem Maasse für Bohnen und Weizen an früheren Versuchen gezeigt worden war, diejenige anderer Futtermittel herabdrücken. Wesentlich anders in dieser Beziehung als das Leguminosenstroh verhielt sich das Cerealienstroh. Hammel I erhielt zunächst 7 Tage lang Weizenstroh und hierauf die gleiche Zeit Haferstroh so viel er fressen wollte. Er consumirte von ersterem durchschnittlich pro Tag 1 Pfd., von letzterem

$1^1/_4$ Pfd. Vom 5. bis 7. Versuchstage wurden in dem gesammelten Harn die Hippursäure, bei der Haferstrohfütterung ausserdem auch der Stickstoffgehalt bestimmt und hierbei folgende Zahlen erhalten:

Hammel I.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-consum	Harn			
			Menge	Spec. Gew.	N	Hippursäure
14. Juni	1 Pfd. Weizenstroh	1070 Grm.	410 C.-C.	1,037	—	2,61 Grm.
15.		1420	402	1,038	—	2,58
16.		1520	468	1,030	—	2,38
Mittel:		1337 Grm.	427 C.-C.	1,035		2,51 Grm.
21. Juni	$1^1/_4$ Pfd. Haferstroh	1040 Grm.	370 C.-C.	1,029	2,33 Grm.	3,93 Grm.
22.		1430	265	1,040	1,89	2,69
23.		1010	305	1,035	1,64	3,12
Mittel:		1160 Grm.	313 C.-C.	1,035	1,95 Grm.	3,24 Grm.

Es gelangten also in beiden Fällen auf 1 Pfd. aufgenommenes Stroh fast genau dieselben Hippursäuremengen zur Ausscheidung. Berechnen wir ferner die ausgeschiedenen Hippursäuremengen nach dem Stickstoffgehalte des betreffenden Harns, so zeigt sich zwischen Stickstoff und Hippursäure bei Wiesenheu- und Strohfütterung eine auffallende Uebereinstimmung. Hammel I hatte nämlich bei ausschliesslicher Wiesenheufütterung im 24 stündigen Harn durchschnittlich 9,11 Grm. Stickstoff und 15,45 Grm. Hippursäure ausgeschieden; es verhält sich aber

9,11 Stickstoff: 15,45 Hippursäure = 1,95 Stickstoff: $\times$ Hippursäure = 3,31,

während in Wirklichkeit auf 1,95 Grm. Stickstoff bei Cerealienstrohfütterung 3,24 Grm. Hippursäure, also fast genau die berechnete Zahl, gefunden wurden.

Die Reaction des Harns blieb stets alkalisch, während Henneberg u. Stohmann beim Rind nach Weizenstrohfütterung saure Harnreaction beobachteten.

Weiter sollte jetzt festgestellt werden, wie lange die bei Wiesenheu Statt findende Hippursäurebildung und Ausscheidung nach Entziehung des Futters u. Ersatz durch ein anderes, welchem nachweislich keine Hippursäurebildungsfähigkeit zukommt, fortdauert. Hammel II erhielt daher 9 Tage lang pro Tag $2^1/_2$ Pfd. Wiesenheu ohne Beigabe und unmittelbar hierauf 4 Tage hindurch ausschliesslich 2 Pfd. Bohnen. Vom 6. Tage der Wiesenheufütterung ab wurde der Harn regelmässig gesammelt und dessen Hippursäuregehalt bestimmt. Die weiteren Resultate dieser Untersuchungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Hammel II.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-consum	Harn			
			Menge	Spec. Gew.	N	Hippursäure
23. Mai	$2^1/_2$ Pfd. Wiesenheu	1905 Grm.	580 C.-C.	1,067	10,24 Grm.	18,97 Grm.
24.		1165	546	1,068	10,37	20,33
25.		1655	576	1,070	10,40	18,58
26.		1550	634	1,056	10,60	19,90
Mittel:		1569 Grm.	584 C.-C.	1,065	10,40 Grm.	19,45 Grm.
						Farbstoff etc.
27. Mai	2 Pfd. Bohnen	1460 Grm.	760 C.-C.	1,028	8,63 Gr.*	0,483 Grm.
28.		1040	990	1,049	22,05	0,583
29.		2165	450	1,047	10,48	0,558
30.		1710	1090	1,050	26,30	0,615
Mittel:		1594 Grm.	823 C.-C.	1,044	—	0,560 Grm.

* Diese auffällig schwankenden Zahlen bei der Stickstoffausscheidung rühren wohl zum Theil [illegible] Tage der Bohnenfütterung ab heftigen Durchfall bekam.

Wir sehen zunächst, dass nach Aufnahme von $2^1/_2$ Pfd. Wiesenheu durchschnittlich 19,45 Grm. Hippursäure im Harn zur Ausscheidung gelangten, während derselbe Hammel bei Verabreichung von 2 Pfd. Wiesenheu 16,00 Grm. Hippursäure producirte. Die um $^1/_2$ Pfd. vermehrte Heufütterung hat also eine Vermehrung der Hippursäureausscheidung von ca. 3,5 Grm. zur Folge gehabt. Weiter macht sich bemerkbar, dass sofort nach Entziehung des Heues und Beginn der Bohnenfütterung die Hippursäureausscheidung aufhört. Der auf Salzsäurezusatz im Harn gebildete Niederschlag bestand jetzt ausschliesslich aus Farbstoff etc. und nur am ersten Tage (den 27. Mai) nach eingetretener Bohnenfütterung konnte in demselben saure Reaction, sowie vereinzelte Hippursäurekrystalle mikroskopisch nachgewiesen werden.

Wurde das Wiesenheu in grossen Bottigen mit kalter verdünnter (1,25 p. c.) Schwefels. oder Kalilauge 24 Stdn. in Berührung stehen gelassen, hierauf mit Wasser fast bis zum Verschwinden der sauern oder alkalischen Reaction ausgewaschen, alsdann getrocknet und verfüttert, so zeigte dasselbe jetzt ein wesentlich anderes Verhalten im Organismus, als vor seiner Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Hammel I.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-Consum	Harn		
			Menge	Spec. Gew.	Hippursäure
10. Sept.	Mit SO_3 extrahirt Heu	1200 Grm.	1232 C.-C.	1,009	—
11.		1580	1250	1,005	—
12.		690	733	1,017	—
13.		690	740	1,016	—
26. Sept.	Mit K_2O extrahirt Heu	1030 Grm.	552 C.-C.	1,021	2,62 Grm.
27.		1030	513	1,023	3,02
28.		810	440	1,027	4,66
29.		1090	398	1,034	3,05
Mittel:		990 Grm.	476 C.-C.	1,026	3,60 Grm.

Hammel I, an welchen obige Heurückstände verfüttert worden waren, hatte täglich 800 Grm. davon vorgelegt erhalten, consumirte indess nur die reichliche Hälfte davon. Die Fütterung des mit verdünnter Schwefelsäure extrahirten Heues hatte 7 Tage, diejenige des mit verdünnter Kalilauge ausgezogenen 8 Tage lang gedauert; an den letzten 4 Tagen war stets der Harn gesammelt worden. Zwischen beiden Perioden vom 13.—22. Sept. hatte das Thier Erbsenstroh als Futter erhalten. Während nach Verfütterung des mit verdünnter Schwefels. extrahirten Heues keine Hippurs. zur Ausscheidung gelangte, waren nach Aufnahme von ungefähr derselben Menge des mit verdünnter Kalilauge ausgezogenen Heues täglich im Durchschnitt 3,6 Grm. dieser Säure im Harn enthalten; demnach also ungefähr halb so viel, als nach Verabreichung von normalem Heu. (500 Grm. dieser Heurückstände entsprachen ungef. 600 Grm. ursprüngl. normalen Wiesenheu.) — Dieses vollständige Verschwinden der Hippurs. im Harn nach Aufnahme des mit Schwefels. extrahirten Heues liefert einen weiteren Beleg dafür, dass die von Meissner u. Shepard ausgesprochene Ansicht, die in der „Rohfaser" enthaltene Cuticularsubstanz sei die Muttersubstanz der Hippursäure, nicht zutreffend ist; denn die Cuticularsubstanz wird durch 1,25 p. c. Schwefelsäure nicht zerstört, ebenso wenig durch 1,25 p. c. Kalilauge, wohl aber nach Harten's Angaben durch Kochen mit Kalilauge von 1,045 bis 1,115 spec. Gew.

Hofmeister, der ähnliche Versuche angestellt hat, gelangte zu dem Resultate, dass das Behandeln des Wiesenheues mit kochendem Wasser dessen Hippursäurebildungsfähigkeit nicht vermindert, dass dieselbe aber vollständig aufgehoben wird durch Behandeln des Heues mit kochendem Wasser, Alkohol u. kochender 3 proc. Kalilauge. Es ist demnach anzunehmen, dass der Hippursäure bildende Stoff des Wiesenheues

in kochendem Wasser nicht löslich, in verdünnter (1,25 proc.) Kalilauge wenig löslich, dagegen löslich in verdünnter (1,25 proc.) Schwefels. und in kochendem Alkohol und 3 proc. Kalilauge ist. Nachdem sich nun aus den vorhergehenden Versuchsperioden u. A. ergeben hatte, dass eine bestimmte Menge Wiesenheu immer eine bestimmte sehr bedeutende Menge Hippursäure liefert, und dass letztere durch Benzoësäurebeigabe bis zu 15 Grm. pro Tag, unter gleichzeitiger Vermehrung der N-Ausscheidung im Harn, einestheils noch wesentlich gesteigert werden kann, während dieselbe anderentheils durch grössere Beigabe gewisser Futtermittel, ganz besonders nach Beigabe von Kartoffeln auch wesentlich vermindert zu werden vermag, sollte schliesslich geprüft werden, welche Erscheinungen die Beigabe von Benzoësäure zu solchen Futtermitteln hervorruft, die theils an und für sich keine Hippursäurebildungsfähigkeit besitzen, theils sich der Hippursäurebildung überhaupt als hindernd erwiesen hatten.

Hammel II erhielt deshalb zunächst 8 Tage lang 1 Pfd. Bohnen u. 3 Pfd. Kart. pro Tag. Der vom 5. bis zum 8. Tage gesammelte Harn, von welchem bei dieser u. allen nachfolgenden Perioden stets 2 × 400 C.-C. zur Hippursäurebestimmung verwendet wurden, erwies sich als Hippursäure frei. Als hierauf dem Hammel unter Beibehaltung des früheren Futters täglich 5, resp. 10 Grm. in warmem Wasser suspendirte Benzoësäure verabreicht wurde, schied sich nach Salzsäurezusatz aus dem wie gewöhnlich behandelten Harn ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe enthielt nur ganz geringe Spuren von Stickstoff (wahrscheinlich von geringen Verunreinigungen herrührend), war bereits unter 100° C. sublimirbar u. erwies sich als reine Benzoësäure. Auch die mit diesen Niederschlägen stets vorgenommene Bestimmung der Acidität (durch Titriren einer gewogenen Menge mit verdünnter Natronlauge) stimmte mit derjenigen der Benzoësäure vollständig überein.

Das Weitere ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Hammel II.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-Consum	Harn			
			Menge	Spec. Gew.	Benzoësäure	Hippursäure
11. Sept.	1 Pfd. Bohnen	1380 Grm.	1106 C.-C.	1,029	—	—
12.	3 Pfd. Kartoffeln	1321	1072	1,029	—	—
13.	ohne Beigabe von	1880	1770	1,021	—	—
14.	Benzoësäure	760	1492	1,021	—	—
15. Sept.		760 Grm.	1492 C.-C.	1,021	4,12 Grm.	—
16.	5 Grm. Benzoësäure	810	1642	1,023	4,00	—
17.		300	1159	1,030	3,32	—
Mittel:		623 Grm.	1431 C.-C.	1,025	3,81 Grm.	—
18. Sept.	10 Grm. Benzoës.	550 Grm.	1392 C.-C.	1,024	5,74 Grm.	—

Es darf demnach angenommen werden, dass die in den Körper eingeführte Benzoësäure keineswegs unter allen Umständen mit Glycin verbunden als Hippurs. zur Ausscheidung gelangt; vielmehr geht aus obigen Resultaten hervor, dass bei Verabreichung von gewissen Futtermitteln die in den thierischen Organismus gebrachte Benzoësäure denselben als solche unverändert wieder verlässt.

Die wiedergefundene Menge der Benzoësäure war stets erheblich kleiner, als diejenige, welche verabreicht worden war. Es mag dies theils in der nicht fehlerfreien Bestimmungsmethode dieser Säure begründet sein*, theils auch darin, dass ein

*Dem Gewichte des nach Salzsäurezusatz ausgeschiedenen Niederschlages wurde stets eine der Löslichkeit der Benzoësäure und dem Volumen des betr. Filtrates entsprechende Menge Benzoësäure hinzuaddirt.

Theil der Benzoësäure im Organismus in andere Producte umgewandelt worden war. Um jetzt weiter feststellen zu können, ob bei derselben Fütterung nach Beigabe von Glycin oder Glycin- und Benzoësäure sich Hippursäure im Körper bilden, resp. ob verfütterte Hippursäure als solche oder als Benzoësäure im Harn zur Ausscheidung gelangen würde, erhielt derselbe Hammel, nachdem er zuvor wieder einige Tage ausschliesslich mit Bohnen und Kartoffeln gefüttert worden war, unter Beibehaltung dieses Futters die obigen Zusätze wie folgt:

Hammel II.

Datum	Art der Fütterung	Wasser-Consum	Harn			
			Menge	Spec. Gew.	Hippursäure	Benzoësäure
		Grm.	C.-C.		Grm.	Grm.
20. Sept.	Kartoffeln, Bohnen u.	620	1159	1,030	—	—
21.	5 Grm. Glycin	1060	1550	1,026	—	—
22.	Kartoffeln, Bohnen ohne Beigabe	878	1437	1,026	—	—
23. Sept.	Kartoff., Bohnen, 3 Gr. Glycin u. 5 G. Benzoës.	1310	1475	1,030	—	4,21
26. Sept.	Kartoff., Bohnen und 5 Grm. Hippursäure	140	1521	1,028	—	3,38
27.		870	888	1,033	—	3,00
28.		1050	1310	1,022	—	3,60
Mittel:		—	1240	1,028	—	3,33

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass bei Verabreichung von 5 Grm. Glycin neben Kartoffel- und Bohnenfütterung keine Hippursäure, bei Verabreichung von 3 Grm. Glycin und 5 Grm. Benzoësäure oder bei Verabreichung von 5 Grm. Hippursäure ausschliesslich Benzoësäure aber keine Hippursäure ausgeschieden wurde; die gefütterte Hippursäure war somit im Körper zerlegt worden.

Letzteres Resultat darf insofern weniger befremden, als bereits Meissner darauf hingewiesen hat, dass die Hippursäure im Magen und Darm in Glycin und Benzoësäure zerlegt wird und erst später wieder (nach Meissner in den Nieren) eine Vereinigung beider Körper zu Hippursäure Stattfindet.

Da nun nach Kartoffel- und Bohnenfütterung die Beigabe von Benzoësäure oder von Glycin und Benzoësäure keine Hippursäureausscheidung im Harn veranlasste, so stand zu erwarten, sofern Meissner's Angabe über die Zerlegung der Hippursäure im Magen und Darm zutreffend war, dass die aus der Hippursäure hervorgegangene Benzoësäure ebenfalls als solche und nicht als Hippursäure im Harn zur Ausscheidung gelangt. Sollte schliesslich M's. Annahme, dass die Nieren als derjenige Ort anzusehen seien, an welchem die Hippursäurebildung im Körper Statt findet, ebenfalls zutreffen, so kann diesem Organe nach obigen Untersuchungen doch nicht immer und unter allen Umständen die Fähigkeit zugesprochen werden, eine Vereinigung von Glycin und Benzoësäure zu Hippursäure herbeizuführen. (Ztschr. f. Biolog. 12. 241; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 35. **Chemisches** 30. August 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. er Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Synthese des Muscarins und über muscarinartig wirkende Ammoniumbasen, von O. Schmiedeberg und E. Harnack. — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Boltzmann, Ueber das *Wärmegleichgewicht von Gasen*, auf welche äussere Kräfte wirken. (Wien. Sitzungsber. **72.** 427; C.-Bl. 1875. 754.)

Boltzmann, Bemerkungen über die *Wärmeleitung der Gase*. (Wien. Sitzungsber. **72.** 458; C.-Bl. 1875. 754.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Ueber die Erscheinungen, welche bei der *Elektrolyse des Wassers durch oxydirbare Elektroden* auftreten. Wenn man einen galvanischen Strom mittels Zink-, Blei-, Kupfer- oder Eisenelektroden durch destillirtes Wasser leitet, so bildet sich am positiven Pole das Hydrat des Metalles, und sobald dieses theilweise in Lösung geht, schlägt sich das Metall am negativen Pole in Gestalt feiner Fäden nieder. (Chem. N. **33.** 218.)

A. Tribe, Experimentelle Beiträge zur Theorie der *Elektrolyse*. (Chem. N. **33.** 213.)

E. Reichert, Verbessertes *Eiscalorimeter* nach Bunsen. (Pol. J. **220.** 428.)

E. Drechsel, *Neue Waschflasche*. Die Röhren für Zu- und Ableitung des Gases sind mit einer Art Kappe, welche luftdicht in den Hals der eigentlichen Flasche eingeschliffen ist, zu einem Stücke verschmolzen. Die Gasableitungsröhre ist ausserdem mit einer Kugel versehen. Die Waschflasche wird von der Fabrik chem. und physikal. Glasapparate von Greiner und Friedrichs in Stützerbach in Thüringen geliefert. (Journ. prakt. chem. [N. F.] **13.** 479.)

2. Allgemeine Chemie.

J. Janovsky, Zur Kenntniss des *Valenzbegriffes*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 696.)

Jul. Thomsen, Ueber die *Neutralisation*. Nachdem Vf. in früheren Abhandlungen die Neutralisationswärme der Säuren und anorganischen Basen besprochen, ist die vorliegende Mittheilung ein Bericht über neuere Untersuchungen, welche er mit verschiedenen löslichen anorganischen und organischen Basen ausgeführt hat. Der Zweck besteht namentlich darin, darzulegen, wie einfach die Neutralisationsphänomene sich herausstellen, wenn man alle Körper, sowohl die reagirenden als die resultirenden, als wässerige Lösungen in die Untersuchung einführt. Er wird hier nur die Neutralisationswärme der normalen Salze besprechen, während später auch diejenige der partiellen Neutralisation zur Untersuchung kommen soll. Als Hauptresultat hat sich Folgendes ergeben:

Während die Neutralisationswärme der Alkalien und alkalischen Erden grosse Verschiedenheit zeigt, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst, verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärme der wässerigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen verbleiben. In diesem Falle ist die Wärmetönung bei der Neutralisation von 2 Aequivalenten Basis für Chlorwasserstoffsäure 27500 C. u. für Schwefelsäure 31300 C.; es sind diese Werthe

die wahre Neutralisationswärme der besprochenen Basen. Ganz dieselbe Neutralisationswärme zeigen die sich dem Kalihydrat anschliessenden zusammengesetzten Basen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulphinhydrat und Platodiaminhydrat.

Dagegen ist die Neutralisationswärme des Ammoniaks bedeutend geringer als diejenige der Alkalien, für Schwefelsäure 28150 C. und für Chlorwasserstoffsäure 24540 C. Die Neutralisationswärme des Ammoniaks ändert sich nicht, wenn in's Molekül desselben anstatt H Alkoholradicale der Reihe $C_n H_{2n+1}$ substituirt werden; für Triäthylamin ist die Neutralisationswärme bezugsweise 28340 und 25040 C. Es zeigt dieses, dass diese Alkoholradicale denselben Charakter wie H besitzen, und dass demnach eine Differenz von $n.CH_2$ den Charakter der Verbindungen nicht ändert. Die aromatischen Amine zeigen dagegen eine bedeutend geringere Neutralisationswärme als Ammoniak; für 2 Mol. Anilin und Toluidin beträgt sie für Chlorwasserstoff nur 15—16000 C. Die Ursache ist das Auftreten des negativen Radicals C_6H_5, welches den basischen Charakter des Ammoniaks abstumpft. Das Hydroxylamin zeigt ebenfalls die Wirkung der Substitution eines negativen Radicals, HO, an Stelle des Wasserstoffes im Ammoniak, denn die Neutralisationswärme des Hydroxylamins ist für Chlorwasserstoffsäure nur 18500 C.

Die sauerstoffhaltigen organischen Basen zeigen ein ähnliches Phänomen, auch hier wird die Neutralisationswärme des Typus hinabgedrückt; es hat z. B. das Methylchininhydrat eine Neutralisationswärme von etwa 20000 C. für Chlorwasserstoffsäure, während dem Tetramethylammonhydrat 27500 C. entspricht. Weit grösser wird der Unterschied, wenn die sauerstoffhaltigen Radicale wahre Säureradicale sind, wie es in den Amiden der Fall ist; für den Harnstoff ist der basische Charakter fast ganz verschwunden; die Neutralisationswärme 130 C. per Molekül. Die in Wasser löslichen Basen theilen sich demnach in zwei Gruppen:

1. die Gruppe der Hydrate, repräsentirt durch Kalihydrat,
2. diejenige der Anhydride, repräsentirt durch Ammoniak;

die typische Neutralisationswärme der ersten Gruppe ist für 1 Mol. normales Sulphat 31300 C., diejenige der zweiten Gruppe 28200 C. bei etwa 18°. Zur ersten Gruppe gehören die Alkalien, incl. Thalliumhydrat, die alkalischen Erden, die Ammoniumbasen der fetten Alkoholradicale, das Triäthylsulphinhydrat, das Platodiaminhydrat und wahrscheinlich viele andere, deren Radical keine negativen Partikel enthält. Zur zweiten Gruppe gehören Ammoniak und die substituirten Ammoniake der fetten Alkoholradicale und wahrscheinlich auch anderer Radicale, deren Charakter dem Wasserstoffe analog ist.

Wenn sauerstoffhaltige oder andere negative Radicale in dem Molekül der Basis auftreten, wird die typische Neutralisationswärme dadurch vermindert. Dieses ist der Fall beim Methylchininhydrat und wahrscheinlich bei anderen quaternären sauerstoffhaltigen Basen; ebenfalls beim Hydroxylamin, beim Triäthylstibinoxyd, bei den aromatischen Aminen und den Amiden; bei den letztgenannten ist die typische Neutralisationswärme gleichzeitig mit dem basischen Charakter fast ganz verschwunden. Für die in Wasser unlöslichen Basen lässt sich nur die scheinbare Neutralisationswärme direct messen, sie ist die Summe der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der Base. Die Analogien führen zu dem Schlusse, dass für die Basen der Magnesiareihe, RO_2H_2, indem R durch Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn und Cu vertreten ist, die wahre Neutralisationswärme gleich derjenigen der alkalischen Erden ist, und dass die Lösungswärme dieser Basen

für Mg = 0 C.	für Ni = —5100 C.	für Fe = —6300 C.
für Mn = —4800	für Co = —6600	für Zn = —7800
	für Cu = —12800	

beträgt; d. h. durchgehend negativ, ebenso wie Vf. die Lösungswärme für 2TlOH gleich —6300 C. gefunden hat. Während die wahre Neutralisationswärme der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure für die Alkalien, die alkalischen Erden, die Magnesiabasen, die Ammoniake etc. für jede Gruppe sich gleich gross herausstellt, ist die scheinbare Neutralisationswärme höchst verschieden für diese drei Säuren, wenn die Basis eine unlösliche Haloidverbindung bildet; sie wird dann am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen; dieses ist z. B. der Fall bei der Neutralisation dieser Säuren durch PbO, Tl_2O, Ag_2O, Hg_2O, Cu_2O und Au_2O, Oxyde, die alle nur eine geringe Affinität für Wasser besitzen. Die Untersuchungen über die Lösungswärme der Blei- und Thalliumhaloidverbindungen zeigen, dass die Differenz in der scheinbaren Neutralisationswärme der drei Wasserstoffsäuren, wenigstens für diese beiden Metalle, aus der ungleich grossen Lösungswärme der Haloidverbindungen entspringt; gefunden wurde

$$(TlCl,Aq) = -10100,\ (PbCl_2,Aq) = -6800,\ (PbBr_2,Aq) = -10040\ C.$$

Die scheinbare Neutralisationswärme ist nämlich die Differenz zwischen der wahren Neutralisationswärme und der Lösungswärme der entstandenen Verbindung; wird deshalb die gefundene Lösungswärme der scheinbaren Neutralisationswärme hinzu addirt, dann resultirt die wahre Neutralisationswärme, d. h. diejenige, welche beobachtet werden würde, wenn die Lösungen so stark verdünnt wären, dass kein Niederschlag entsteht. In dieser Art

findet man, dass die wahre Neutralisationswärme für Chlor- und Bromwasserstoffsäure und Bleioxyd gleich gross ist, und dass die wahre Neutralisationswärme des Thalliums auch für die Wasserstoffsäuren gleich derjenigen der Alkalien ist. Eine Verfolgung dieser Gedanken führt demnach zur Bestimmung der Lösungswärme unlöslicher Verbindungen, wenigstens annähernd wird man dann erhalten z. B. für

TlCl	—10100 C.	$PbCl_2$ — 6800 C.	AgCl —15850 C.
TlBr	—13750	$PbBr_2$ —10040	AgBr —20100
TlJ	—17850	PbJ_2 —16440	AgJ —26420

Eine ähnliche Untersuchung führte zur Bestimmung der Lösungswärme der unlöslichen Sulphate: $BaSO_4 = -5600$, $SrSO_4 = 0$, $CaSO_4 + 2H_2O = 0$,
indem die wahre Neutralisationswärme der alkalischen Erden derjenigen der Alkalien gleich sein muss.

Die Untersuchung führt zu dem Schlusse, dass viele scheinbare Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung, welche beobachtet werden, wenn die bei der Wechselwirkung der Säuren und Basen resgirenden u. resultirenden Körper nicht alle löslich sind, verschwinden würden, wenn alle Körper sowohl vor als nach der Reaction als wässerige Lösungen auftreten könnten. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 241.)

4. Organische Chemie.

H. E. Armstrong, Ueber die *Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen*. Vf. verlangt, dass eine systematische Nomenclatur so gut als möglich die Natur und die Beziehungen der homologen und isomeren Körper untereinander ausdrücke. Er schlägt vor, die Alkohole als Derivate des Methylalkohols aufzufassen und die Kolbe'sche Nomenclatur anzunehmen, dieselben also in primäre, secundäre und tertiäre Carbinole zu unterscheiden, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in Carbinol $CH_3.OH$ durch einatomige Radicale ersetzt sind, und endlich diese Bezeichnungen auch auf die Aldehyde und Säuren auszudehnen, indem man dieselben als Abkömmlinge des Acetaldehyds $CH_3.COH$ und der Essigsäure $CH_3.COOH$ auffasst. Die Unterscheidung der Isomeren, welche sich von der gleichen Substanz durch Einführung isomerer Radicale ableiten, geschieht durch die Anfangsbuchstaben des griechischen Alphabets, indem man dadurch gleich die Stellung solcher Derivate in der Reihe bezeichnet. Das Glied, welches den höchsten Siedepunkt und das grösste spec. Gewicht hat, steht zuerst. Hiernach würden die beiden Propylalkohole $C_2H_5.CH_2.OH$ und $(CH_3)_2CH.OH$ α- resp. β-Propylalkohol und die davon durch Subtraction von OH abgeleiteten Kohlenwasserstoffe α- resp. β-Propyl heissen. Durch Substitution von 1 Atom Wasserstoff im Carbinol durch das eine oder andere dieser beiden Radicale erhält man 2 primäre Tetrylalkohole: α-Propylcarbinol und β-Propylcarbinol, ferner einen secundären Alkohol: Aethylmethylcarbinol, $(C_2H_5)(CH_3)CH.OH$, und einen tertiären Alkohol: Trimethylcarbinol, $(CH_3)_2C.OH$. Diese vier Alkohole würde man α-, β-, γ- und δ-Butylalkohol und die entsprechenden Radicale α-, β-, γ-, δ-Butyl nennen. In ähnlicher Weise liefern nun diese Radicale wiederum vier primäre Amylalkohole, welche mit den drei secundären und dem einen tertiären Amylalkohole acht entsprechende eintomige Radicale (Amyl) geben. Durch Ausdehnung dieses Princips auf die Reihe C_6 lässt sich leicht für die Hexylalkohole eine ähnliche systematische Nomenclatur aufstellen. (Chem. N. **33**. 157.)

Hieran knüpft sich in der Chemical Society von London, wo dieser Gegenstand zur Sprache gebracht wurde, eine längere Discussion, an der sich namentlich

Odling betheiligt, welcher unter dem Titel „Ueber die *Formeln der Alkohole*" abweichende Ansichten ausspricht. (Chem. N. **33**. 158. 177.)

Ad. Claus und **Kerstein**, Einfache *Darstellung von Propylengas*. Mischt man syrupdickes Glycerin (bis zum Kockpunkt 196—200° eingedampft) mit soviel Zinkstaub, dass ein dicker, kaum beweglicher Brei entsteht, so entwickeln sich bei der Destillation eine bedeutende Menge von Gasen, die, wie es scheint, nur aus Wasserstoff und Propylengas bestehen, daneben condensirt sich in den abgekühlten Vorlagen neben Wasser ein dickes, gelbes, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmendes Oel. Ueber die Natur des letzteren sind die Vff. noch nicht im Klaren. Nach annähernder Schätzung erhielten sie aus der Destillation von 100 Grm. Glycerin 30—45 Liter Gas, von welchen etwa die Hälfte leicht von Brom absorbirt wird. Die nach dem Entfernen des überschüssigen Broms und nach dem Trocknen bleibende, gelbe, ölartige Flüssigkeit zeigt nach einmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt von 142° C. und ergab bei der Analyse auf die Formel $C_3H_6Br_2$ genau stimmende Resultate. Aus dem in den Destillationsgefässen zurückbleibenden Zink wird durch Aether ein schmieriges, harzartiges Product ausgezogen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 695.)

V. Meyer, Ueber *Dinitrobutan*. Dasselbe entsteht aus Butylpseudonitrol (1875. 3) durch Einwirkung von nascirendem Sauerstoff: $CH_3—CH_2—C(NO)(NO_2)—CH_3 + O = CH_3—CH_2—C(NO_2)_2CH_3$. Wasserhelles, bewegliches Oel von sehr angenehmem, dem der Propanverbindung gleichendem Geruche, vollkommen neutraler Reaction und nur geringer

Löslichkeit in Wasser; Siedep. 199° (corr.); mit Zinn und Salzsäure giebt es entsprechend dem Dinitropropan (1875. 212.) Hydroxylamin und Aethylmethylketon. (Ber. Chem. Ges. **9**. 701.)

M. T. Lecco, Ueber die *Methazonsäure*. So nennt Vf. die von Friese (S. 340) durch Erhitzen von Natriumnitromethan erhaltene Säure. Sie ist isomer mit der Aethylnitrolsäure, aber von derselben durchaus verschieden, obwohl sie ihr äusserlich nicht unähnlich ist. Sie ist sehr wenig beständig und selbst in reinem Zustande nur wenige Tage haltbar; alsdann zersetzt sie sich allmälig unter Röthung. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol u. Aether, schwerer in Benzol, nicht in Ligroin. Sie schmilzt unter vorhergehendem Erweichen zwischen 58 und 60° C. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer stark gerötheten Krystallmasse. Bei stärkerem Erhitzen explodirt sie unter Feuererscheinung ziemlich stark. Das Natriumsalz ist schön krystallisirt und seine Lösung giebt mit den Salzen der schweren Metalle Niederschläge. Sie entsteht aus dem Nitromethan nach der Gleichung $2CH_3NO_2 = H_2O + C_2H_4N_2O_3$ resp. ihr Natriumsalz aus dem Natriumnitromethan im Sinne des Schema:

$$2CH_2Na(NO_2) = NaOH + C_2H_3NaN_2O_3.$$

Vielleicht ist die Säure als eine Art von Anhydrid des Nitromethans aufzufassen und möglicherweise im Sinne der Formel $(CH_2NO)_2O$ constituirt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 705.)

Le Bel, Ueber den *activen Amylalkohol* und dessen Derivate. Fortsetzung von S. 323. Vf. beschreibt zuerst den Apparat, dessen er sich zur Darstellung des letzteren bedient; er besass 2 Kilogrm. Alkohol, welcher das Rotationsvermögen $\alpha_d = 4° 38'$ zeigte, das durch weitere Behandlung mit Salzsäure nicht mehr erhöht werden konnte. — Die Rotationsvermögen des Chlorids, Bromids und Jodids bilden eine den Zahlen 1, 4 und 8 proportionelle Reihe. Das Jodid, aus dem Alkohole durch Behandeln mit Jodphosphor oder mit Jodwasserstoff bereitet, besass dasselbe Rotationsvermögen + 18° 24'; man kann daher annehmen, dass bei der Darstellung dieser Aether das Rotationsvermögen nicht geschwächt wird. Anders verhält es sich mit der Natriumverbindung des activen Amylalkohols, was Chapman schon durch Behandeln des Alkohols mit Natronhydrat gezeigt hatte. Um den Alkohol inactiv zu machen, verbindet man ihn passend mit Natrium und destillirt den Ueberschuss im Oelbade ab. Der trockene Rückstand wird mit Wasser zersetzt und der regenerirte Alkohol ein zweites Mal mit Natrium behandelt. Der active Amylalkohol ist sehr wahrscheinlich Aethylmethyläthylalkohol, $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH\!-\!CH_2.OH$, und sein Rotationsvermögen ist nach den Hypothesen von Le Bel und van 't Hoff durch die Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffs (das C der CH-Gruppe) bedingt, d. h. eines Kohlenstoffs, der mit 4 verschiedenen Gruppen vereinigt ist (CH_3, C_2H_5, H und $CH_2.OH$). Ersetzt man nun die Oxhydrylgruppe durch Methyl, d. h. führt man den activen Amylalkohol in Methylamyl über, so verschwindet die Asymmetrie, denn der Kohlenstoff der CH-Gruppe ist alsdann nur mit 3 verschiedenen Gruppen vereinigt (C_2H_5, CH_3 und H). Es muss daher gleichzeitig das Rotationsvermögen verschwinden. Vf. hat den Versuch ausgeführt und in der That gefunden, dass das Methylamyl inactiv ist. Man weiss andererseits, dass die meisten Derivate des activen Amylalkohols, besonders das Aethylamylen, ihr Rotationsvermögen beibehalten. Das aus activem Jodür und alkoholischen Kali bereitete Amylen ist inactiv; es destillirt bei 31—32°; seine Formel ist $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C = CH_2$. Es unterscheidet sich von dem Trimethyläthylen (gewöhnliches Amylen, Siedep. 36°) und dem Amylen von Flavitzky (Siedepunkt 25°). Das neue Amylen verbindet sich in der Kälte mit Salzsäure, das gebildete Chlorid liefert mit alkoholischem Kali Trimethyläthylen.

$$CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}Cl-CH_3 = HCl + CH_3-CH = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 732; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 545.)

W. Markownikoff, Ueber die *normale Pyroweinsäure*. Unter Bezugnahme auf die Arbeit von Reboul (S. 436) theilt Vf. mit, dass er schon seit einem Jahre die normale Pyroweinsäure auf dieselbe Weise dargestellt habe. Er war gemeinschaftlich mit Lermontoff bemüht, die Säure in grossen Quantitäten darzustellen, um einige von ihren Umwandlungen, welche theoretisch wichtig sind, zu studiren. Er kann schon jetzt sagen, dass die Säure identisch ist mit der, welche aus Glutaminsäure erhalten wird. Sie destillirt fast ohne Zersetzung und unterscheidet sich dadurch von den drei Isomeren. (Ber. Chem. Ges. **9**. 787.)

A. Steiner, Untersuchungen über die *Constitution der Fulminate*, 4. Forts. (vgl. 1875. 706.): Zersetzung des Quecksilberfulminates durch Schwefelwasserstoff; eine neue Bildung der Fulminursäure u. über das Nitroacetonitril; Constitution der Körper von der Formel $C_6H_{11}N_9O_3$ und $C_7H_{13}N_{11}O_3$ *(Fulmiguanurate)*; Doppelsalze des Quecksilberfulminates. (Ber. Chem. Ges. **9**. 779.)

Ad. Claus und **Mählmann**, *Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf sub-*

stituirte Harnstoffe. Die Vff. haben schon früher die Beobachtung gemacht, dass der zweifach bromirte Diphenylharnstoff beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre geradeauf in 2 Mol. Bromanilin und 1 Mol. Harnstoff zerfällt, wodurch der Nachweis geliefert ist, dass die Bromirung des Diphenylharnstoffs sich symmetrisch auf beide Benzolkörper vertheilt. Sie haben jetzt in gleicher Weise den *Diphenylsulphoharnstoff* geprüft und gefunden, dass dieser sich analog verhält; nur blieb, wie zu erwarten war, nicht Sulphoharnstoff, sondern Schwefelcyanammonium. Ebenso zerfällt *Benzidinharnstoff* in Benzidin und Harnstoff. Dargestellt wurde derselbe durch Erhitzen von Benzidin u. Harnstoff mit Alkohol. Für den unsymmetrischen Diphenylharnstoff (Michler, S. 405) ist die Giltigkeit der genannten Reaction ebenfalls so gut wie nachgewiesen, insofern derselbe beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° in Diphenylamin, Kohlensäure und Ammoniak zerfallen soll, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre aber in Harnstoff und Diphenylamin zerfallen dürfte. (Ber. Chem. Ges. **9**. 693.)

W. Michler, Ueber *mehrfach substituirte Harnstoffe.* 2. Mitth. (vgl. S. 405): Tetraphenylharnstoff, unsymmetrischer Diphenyldiäthylharnstoff, symmetrischer Diphenyldiäthylharnstoff, Triphenyläthylharnstoff, Diphenyltolylharnstoff. (Ber. Chem. Ges. **9**. 710.)

Aug. Laubenheimer, Ueber *physikalisch isomere Körper:* Nitrometachlornitrobenzol, Metachlornitrobenzol; Theorie der physikalischen Isomerie. (Ber. Chem. Ges. **9**. 760.)

Aug. Laubenheimer, Ueber einige *Derivate des Nitrometachlornitrobenzols:* Chlornitrophenol, Chlornitrodiphenylnitrosamin, Chlorphenylendiamin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 768.)

Th. Cöllen, Ueber die *Sulphosäure der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).* (Ber. Chem. Ges. **9**. 758.)

H. Hübner und **F. Frerichs,** Vorläufige Mittheilung über die *Einwirkung von Jodcyan auf Amide.* Lässt man *Jodcyan auf Orthodiamidobenzol* einwirken, so scheidet sich Jodammonium ab und der Kohlenstoff der Cyangruppe tritt für Wasserstoff ein, indem eine Base von der empirischen Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$ entsteht. Sie ist in Alkohol sehr löslich und scheidet sich auf Wasserzusatz daraus in langen Nadeln ab, welche die Farbe des gefällten Goldes haben. Werden diese Nadeln verflüchtigt, so verdichten sie sich zu, dem Alizarin in der Farbe täuschend ähnlichen, Nadeln, die in Säuren gelöst und mit Alkalien gefällt wieder goldgelb erscheinen. Die Base bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure Salze. Mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° erhitzt giebt sie eine monobenzoylirte Base, $C_{19}H_{11}N_4(C_6H_5CO)$, in kleinen gelben Nadeln. — Aus *Jodcyan und Paradiamidobenzol* entsteht ebenfalls eine in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirende Base, die sich nach dem Verflüchtigen in kleinen gelben Nadeln verdichtet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 776.)

L. Mears, *Metanitrobenzanilid aus Benzanilid.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 774.)

W. Grethen, *Orthonitracetanilid aus Acetanilid.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 775.)

Sennewald, *Metamidobenzanilid.* (Ber. Chem. Ges **9**. 775.)

Sennewald, Zur Kenntniss des *Anhydrobenzoyldiamidobenzols.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 775.)

A. Michaelis, Ueber die *Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe.* 1. Abhandl.: Ueber *aromatische Phosphorverbindungen.* Darstellung des Phosphenylchlorids aus Phosphorchlorür und Benzol; Darstellung desselben aus Phosphorchlorür und Quecksilberdiphenyl; Phosphenylchlorid und Derivate: Phosphenyltetrachlorid, Phosphenylchlorobromid, Phosphenylchlorotetrabromid, Phosphenyloxychlorid, phosphenylige Säure u. deren Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calcium-, Eisen-, Bleisalz. Constitution der phosphenyligen und der phosphorigen Säure; Phosphenylsäure und deren Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium-, Zink-, Eisen-, Kupfersalz; Aethylphosphenylsäure, Phosphenylsäureäthyläther, Phosphenylsäuremethyläther, Phenolphosphenylsäure und deren Salze, Phenylphosphin, Diäthylphenylphosphin, Diäthylphenylphosphoniumplatinchlorid, Diäthylphenylphosphinoxyd, Diäthylphenylphosphinsulphid, Triäthylphenylphosphoniumjodid, Diäthylmethylphenylphosphoniumjodid und -hydroxyd, Dimethylphenylphospin, Dimethylphenylphosphoniumplatinchlorid, Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid, Trimethylphenylphosphoniumjodid. Vgl. die früheren vorläufigen Mittheilungen des Vf's. (Ann. Chem. **181**. 265—363.)

W. Michler, *Synthese aromatischer Ketone mittels Chlorkohlenoxyd.* Wenn man Chlorkohlenoxyd so lange auf Dimethylanilin einwirken lässt, bis dieses stark den Geruch des Gases zeigt und dann noch etwa das halbe Volum Dimethylanilin zusetzt und erhitzt, so entsteht nicht Dimethylamidobenzoësäure (S. 387), sondern *vierfach methylirtes Diamidobenzophenon,* $C_6H_4N(CH_3)_2—CO—C_6H_4N(CH_3)_2$, und ausserdem *Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol,* $C_6H_3(N[CH_3]_2)=(CO—C_6H_4—N[CH_3]_2)_2$, (Ber. Chem. Ges. **9**. 716.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Butlerow, Ueber den *Milchsaft von Cynanchum acutum L.* (Bull. de l'Acad. de St.-Pétersb. **21**. 188.)

R. Sachsse, Ueber die *Bedeutung des Chlorophylls*. Vor einiger Zeit hat Baeyer (C.-Bl. 1872. 150) gezeigt, dass Furfurol mit Resorcin oder Pyrogallussäure gemischt beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure eine prachtvoll indigblaue Substanz giebt, die sich mit grüner Farbe in Wasser löst und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. Dieses Verhalten erinnert, wie B. hervorhebt, an die Farbstoffe des Chlorophylls und macht es wahrscheinlich, dass diese zu derselben Gruppe gehören. Diese Vermuthung B.'s wird noch dadurch gestützt, dass die fragliche Substanz aus zwei Verbindungen entsteht, die in sehr naher Beziehung zu zwei, im Pflanzenreiche sehr weit verbreiteten Classen von Verbindungen stehen, den Kohlehydraten und Gerbsäuren. Das Furfurol, der Aldehyd der Brenzschleimsäure ist ein Derivat der ersteren, die Pyrogallussäure oder das Resorcin ein Derivat der letzteren. Vf. hat daher den Versuch B's. wiederholt, um zu prüfen, wie weit die Aehnlichkeit des fraglichen Farbstoffes mit dem Chlorophyll sich verfolgen lasse. Vermischt man nach B's. Vorschrift Furfurol mit Pyrogallussäure, so entsteht bei weiterem Zusatze von etwas Salzsäure alsbald eine sehr heftige Reaction, die Flüssigkeit wird schnell grün, dunkelfarbig und gesteht endlich vollständig zu einer dunkeln, beinahe schwarzen Masse, die sich durch kein indifferentes Lösungsmittel wieder in Lösung bringen lässt. Durch folgende kleine Abänderungen gelang es indess, die Reaction bei Bildung der grünen Flüssigkeit längere Zeit zum Stillstande zu bringen. Man löst Pyrogallussäure in Alkohol auf, fügt etwas Salzsäure, dann etwas Eisenchlorid und schliesslich das Furfurol hinzu. Die Flüssigkeit wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schnell grün und behält diese Farbe längere Zeit. Schliesslich verfärbt sie sich indess gleichfalls und wird braun mit einem Stiche in das Violette. Das Absorptionsspektrum dieser Flüssigkeit zeigt eine dunkle, namentlich nach der weniger brechbaren Seite ziemlich scharf begrenzte Linie in Roth und eine continuirliche Endabsorption, welche das Blau und Violet fast vollständig hinwegnimmt. Bringt man mit Hülfe eines Vergleichsprismas das Spektrum dieser Flüssigkeit und das einer Lösung von natürlichem Chlorophyll gleichzeitig in das Gesichtsfeld, so lässt sich eine vollständige Coincidenz der Linie I des letzteren mit der dunklen Linie des Farbstoffes B's. constatiren. Die Vermuthung des letzteren über die Verwandtschaft seines Farbstoffes mit dem Chlorophyll findet durch dieses Zusammenfallen der, wie man sie genannt hat, charakteristischen Linie des Chlorophylls mit der Linie des Furfurolfarbstoffes nur weitere Bestätigung. Die Bedeutung des Chlorophylls für die Assimilation hat man eine Zeit lang durch seine Absorptionsfähigkeit für Lichtstrahlen zu erklären versucht. Die Lichtstrahlen werden vernichtet und, so nahm man an, die dadurch gewonnene lebendige Kraft zur Leistung der zur Reduction der Kohlensäure und des Wassers nöthigen Arbeit verwandt. Diese Vorstellung entspricht indess bekanntlich nicht den thatsächlichen Verhältnissen, da es gerade die (nächst den rothen vor B) am wenigsten absorbirbaren gelben und beiderseits benachbarten Strahlen sind, welche die Kohlensäurezersetzung am energischsten zu bewirken im Stande sind. Abgesehen hiervon würde diese Vorstellung von der Wirkung des Chlorophylls eine weitere Erscheinung unerklärt lassen, die dieser Farbstoff in der lebenden Pflanze zeigt. Man scheint nämlich auf Seiten der Botaniker immer mehr und mehr zu der Erkenntniss zu kommen, dass das Chlorophyll in der normal vegetirenden Pflanze sich in einer constanten Bewegung befinde, der Art, dass fortwährend Chlorophyll unter dem Einflusse des Lichtes zerstört und dafür frisches gebildet werde. Es ist hier nicht der Ort auf die Einzelheiten dieser Beobachtungen einzugehen. Zahlreiche Thatsachen, wie das Vergilben grüner Blätter und das Verhalten etiolirter Keimpflanzen im Lichte sprechen dafür.* Dieser Erkenntniss Rechnung zu tragen hat man nun bereits mehrere Hypothesen aufgestellt, die man zum Unterschiede von den oben berührten chemische nennen könnte, weil sie die Bedeutung des Chlorophylls für die Assimilation mehr durch dessen chemisches Verhalten zu erklären bemüht sind. Wiesner (Wien. Sitzber. **69**.) fasst das Chlorophyll kurz ausgedrückt als Reductionsmittel der Kohlensäure. Er spricht von Versuchen, durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Chlorophylllösung erstere zu reduciren. Carl Kraus (Flora 1875. 268) nimmt in der Pflanze ein Leukophyll an, welches mit den Reductionsproducten der Kohlensäure (Aldehyden) leicht zusammentreten könne, und daher durch eine Art prädisponirender Verwandtschaft mit Hülfe des Protoplasmas die Kohlensäure gewissermaassen zur Reduction veranlasse. Das Chlorophyll ist nach Kraus eine solche Verbindung zwischen Leukophyll und den Reductionsproducten. Durch das Licht wird diese Verbindung fortwährend zerstört und das Leukophyll wieder regenerirt, wodurch dasselbe sein Spiel auf's Neue beginnen kann. Eine dritte Hypothese ist von Timiriaseff ausgesprochen worden. Nach ihm soll bei der Assimilation das Chlorophyllin (ungefähr dem Kyanophyll von G. Kraus entsprechend) durch das Licht in einen Körper von braungelber Farbe, das Phylloxanthin, umgewandelt werden, wobei Sauerstoff entwickelt werde, an Stelle des letzteren trete durch Dissociation der Kohlensäure entstandenes Kohlenoxyd, wodurch die Farbe wieder hergestellt werde. Es soll hier nur die Zu-

* Vergl. Askenasy, Bot. Ztg. 1867. 229; 1875. 457; Batalin ibid. 1874. 433; Wiesner ibid. 116; Sorby Proc. Roy. Soc. **26**. 468.)

ässigkeit einer neuen Auffassung der Bedeutung, welche das Chlorophyll für die Assimilation hat, geprüft werden. Vf. betrachtet das Chlorophyll als das erste sichtbare Assimilationsproduct, entstanden durch Reduction der Kohlensäure und des Wassers und nimmt an, dass durch weitere Veränderung und Reduction des Chlorophylls Stärke oder andere Kohlehydrate entstehen. Das Chlorophyll ist also die Muttersubstanz der Stärke.

Hat das Chlorophyll die angegebene Bedeutung, so ist zunächst die fortwährende Neubildung und das gleichzeitige Verschwinden desselben in der lebhaft assimilirenden Pflanze selbstverständlich. Es wird fortwährend Kohlensäure und Wasser zu Chlorophyll reducirt und dieses erste Product weiter in Stärke verwandelt. Im gewöhnlichen Falle ist diese Aufeinanderfolge von Chlorophyll und Stärke nicht sichtbar, weil das verschwindende Chlorophyll durch Neubildung sofort ersetzt wird. Unterbleibt der letztere unter günstigen Umständen, so tritt die Erscheinung reiner hervor. Hierher gehört wahrscheinlich die Beobachtung, dass in vielen Fällen die Chlorophyllsubstanz, während die Stärkekörner in derselben wachsen, nach u. nach immer mehr an Masse abnimmt, endlich ganz verschwindet, so dass an Stelle des früheren Chlorophyllkornes nun ein Stärkekorn liegt (Sachs, Physiol. 328). Wie sich nach des Vf's. Annahme Chlorophyll in Stärke, so kann sich umgekehrt Stärke in Chlorophyll oder diesem verwandte Farbstoffe umwandeln. In dieser Beziehung ist zu erinnern an die von Wiesner (Pringsheim, Jahrb. 8. 575) beobachtete Entstehung des Chlorophylls in den Geweben von Neottia Nidus avis und der Orobanchen. Nach dem genannten Forscher kommt in allen jugendlichen Organen der erst genannten Pflanze Stärke vor, mit deren Verschwinden Farbstoffkörperchen in grösserer Masse auftreten. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Orobanchen. Auch hier macht nach Wiesner das massenhafte Auftreten von Stärke in allen jungen Organen und das so häufige Verschwinden derselben bei der Bildung von Farbstoffkörperchen das Hervorgehen dieser aus jenen wahrscheinlich. Ferner sind zu erwähnen die von Sachs (a. a. O. 315) sogen. falschen oder nachahmenden Chlorophyllkörner, welche sich dadurch bilden, dass vorher farbloses Protoplasma sich um Stärkekörner herum lagert, sie einhüllt und dabei ergrünt. Ein sehr umfängliches Beobachtungsmaterial in dieser Richtung rührt u. a. von Weiss (Wien. Sitzb. 54) her, aus welchem hier ein besonders hervorragender Fall erwähnt sein mag. Die Zellen der Blumenblätter von Aeschynanthus ramosissimus enthalten orange gefärbte mannigfach gestaltete Farbstoffkörperchen. Verfolgt man das Auftreten derselben bis in die jüngsten Stadien der Blumenblätter, wo sie noch nicht vorhanden sind, so findet man die Zellen reichlich Protoplasma führend mit farblosem Zellsaft und in ihm suspendirte zahlreiche farblose Amylumkörner. Etwas später sieht man um diese sich einen Hof von Protoplasma lagern, der gar bald sich zu färben anfängt. Sorgfältige Beobachtungen zeigten Weiss, dass während der Protoplasmaballen an Farbenintensität immer mehr zunimmt, das umschlossene Amylumkorn immer kleiner und kleiner wird und endlich ganz verschwindet. Der genetische Zusammenhang zwischen einem Farbstoff, wie das Chlorophyll und einem Kohlehydrat, den die hier vorgetragene Hypothese voraussetzt, hat etwas Befremdendes. Vf. schliesst sich indess der Vermuthung Baeyer's an, dass der oben erwähnte künstlich herstellbare Farbstoff in der That mit dem natürlichen Chlorophyll in Beziehung steht, mit dem er entschieden so manche Uebereinstimmung in seinem Verhalten zeigt. Mag diese Beziehung eine auch noch so entfernte sein, d. h. mag der fragliche Körper auch nur in dem Verhältnisse eines ferner stehenden Derivates zu dem wahren Chlorophyll sich befinden. Vf. nimmt daher an, dass es möglich sein wird, einmal auf dem von Baeyer betretenen Wege, nämlich durch Reaction eines Aldehyds auf ein Phenol, zur Synthese des wahren Chlorophylls zu gelangen. Sollte dieses Ziel erreicht werden, so würde damit auch ein Zusammenhang zwischen den Kohlehydraten und dem Chlorophyll gegeben sein. Unter den Zersetzungsproducten der ersteren treten bekanntlich bei gewissen Reactionen reichlich Aldehyde auf, auch Furfurol ist unter diesen aufgefunden. Neuerdings hat auch Hoppe (1871. 84) ein Phenol, das Brenzkatechin, als Abkömmling aller untersuchten Kohlehydrate nachgewiesen. Dieselben Classen von Verbindungen, die vermuthlich zum Aufbau des Chlorophyllmoleküles aneinander gefügt werden müssen, werden somit frei beim Zerstören des Moleküles der Kohlehydrate.

Die vorgelegte Hypothese über die Bedeutung des Chlorophylls steht endlich im Widerspruche mit gewissen Versuchen Wiesner's. Sie setzt voraus, dass das Chlorophyllmolekül beim Verschwinden in der lebenden Pflanze durch weitere Reduction in Stärke verwandelt werde. Wiesner (1874. 353) hat dagegen gezeigt, dass das Verschwinden des Chlorophylls in alkoholischer Lösung nur unter gleichzeitigem Licht- und Sauerstoffzutritte Statt finde, dass dasselbe also mittels eines Oxydationsprocesses erfolge. Er zieht daraus den Schluss, dass auch das Verschwinden des Chlorophylls innerhalb der lebenden Pflanze die Folge einer Oxydation sei. Vf. glaubt indess, dass diese Uebertragung eines mit todtem Chlorophyll erhaltenen unzweifelhaften Versuchsresultates auf die Verhältnisse des lebenden Farbstoffes nicht unter allen Umständen statthaft ist. Es giebt überhaupt keinen Farbstoff, der nach längerer oder kürzerer Zeit an Luft und Licht nicht gebleicht würde. Wenn also auch das in Alkohol gelöste Chlorophyll keine Ausnahme macht, so ist das eigentlich selbstver-

ständlich. Man kann hieraus aber noch nicht schliessen, dass nothwendig auch in der lebenden Pflanze, also unter ganz veränderten Verhältnissen, das Verschwinden des Chlorophylls dieselben Ursachen haben müsse. Bekanntlich wird ja dieser Farbstoff auch durch Reductionsmittel leicht entfärbt. Die Aufgabe der synthetischen Chemie ist es also, nicht aus Kohlensäure und Wasser mit Hülfe von Chlorophyll Kohlehydrate zu erzeugen, sondern das Chlorophyll selbst in diese umzuwandeln. Sollte es gelingen, auf dem früher angedeuteten Wege echtes Chlorophyll darzustellen, so würde man wahrscheinlich der Darstellung der Kohlehydrate aus den Elementen um ein gutes Stück näher gekommen sein. (Sitzber. der naturf. Ges. zu Leipz. 1875. 115.)

Boussingault, Ueber den *Einfluss der Ackererde bei der Nitrification der stickstoffhaltigen Substanzen im Dünger.* (Ann. Chim. Phys. [5] **8.** 5; C.-Bl. 1876. 343.)

E. Mathieu und **V. Urbain,** Ueber die *spontane Coagulation des Blutes.* Antwort auf die Note von Gautier S. 55. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 338.)

H. Suilliot, Ueber das *borsaure Calcium als Antiseptic um.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 346.)

O. Liebreich, Ueber das *Butylchloral (Crotonchloral).* Durch die Arbeiten von Krämer und Pinner ist erwiesen, dass der früher als Crotonchloral bezeichnete Körper vielmehr als das um 2H reichere Butylchloral aufzufassen ist. Nach der bekannten Hypothese des Vf's. würde diese Substanz in Berührung mit den alkalischen Körperflüssigkeiten sich in folgender Weise umsetzen:

$$C_4H_5Cl_3O + 2NaHO = NaCl + CO_2HNa + C_3H_4Cl_2.$$

Vf. hat die physiologische Wirkung des Butylchlorals an Kaninchen und Menschen studirt und giebt darüber einen eingehenden Bericht. (Med. C.-Bl. **14.** 381.)

Ch. T. Kingzett, Zur *Chemie der Zuckerharnruhr.* (Chem. N. **33.** 183.)

7. Analytische Chemie.

J. L. W. Thudichum, Ueber die *Occlusion von Wasserstoff in Kupfer mit besonderer Berücksichtigung der Elementaranalyse.* Die Vff. schliessen aus ihren Versuchen, dass durch den im Kupfer occludirten Wasserstoff eine Fehlerquelle für die Wasserstoffbestimmung bei der Elementaranalyse nicht gegeben ist. (Chem. N. **33.** 218.)

T. Fairley, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffs.* Die von dem Vf. vorgeschlagene Methode ist eine Combination der von Clöez, welche die Verbrennung in einem eisernen Rohre ausführt, mit dem Will-Varrentrap'schen Verfahren. Die Substanz wird mit Natronkalk in einem schmiedeeisernen Rohre verbrannt, während man einen Strom Leuchtgas, das zuerst über erhitzten Natronkalk und durch conc. Schwefelsäure gegangen ist, hindurchleitet. Vf. giebt an, gut stimmende Resultate erhalten zu haben. (Chem. N. **33.** 238.)

A. Poehl, Die *Anwendung optischer Hülfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittelung von Pflanzengiften.* (Pharm. Ztschr. für Russl. **25.** 353.)

W. A. C. Thau, *Bequeme und billige Abdampfvorrichtung für Hüttenlaboratorien.* (Pol. J. **220.** 461.)

H. C. Humphrey, Ueber die *Methoden zur Werthbestimmung des Rohzuckers.* (Chem. N. **33.** 205.)

Fr. Anthon, *Bestimmung des Glaubersalzes in einem damit verfälschten Bittersalze.* Das Bittersalz hat die Eigenschaft, unter sonst gleichen Umständen mit Wasser Lösungen zu liefern, welche eine sehr bemerkbar höhere Dichte besitzen als jene des Glaubersalzes. So hat eine wässerige Lösung, in welcher z. B. 20 p. c. krystallisirtes Glaubersalz enthalten sind, ein spec. Gew. von nur 1,0807, während eine Bittersalzlösung von einem gleichen Gehalte an krystallisirtem Salz dagegen 1,1036 besitzt. Bei den krystallisirten Verbindungen liegt dies allerdings zum Theil in dem geringen Wassergehalte des krystallisirten Bittersalzes gegenüber jenem des krystallisirten Glaubersalzes. Dasselbe tritt aber in ähnlicher Weise auch bei den beiden Salzen im wasserfreien Zustande ein. So hat eine Bittersalzlösung, welche z. B. 10 p. c. wasserfreies Bittersalz enthält, eine Dichte von 1,1013, während eine Glaubersalzlösung, welche 10 p. c. wasserfreies Salz enthält, ein spec. Gew. von 1,0917 besitzt. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Salze ist bedeutend genug, um ihn auf die Ermittelung einer Verfälschung des Bittersalzes mit Glaubersalz anwenden zu können. Obgleich es nun zu diesem Zwecke vortheilhafter erscheinen könnte, bei einer solchen Prüfung das krystallisirte Salz in Anwendung zu bringen (weil bei diesem, wie früher bemerkt, die Differenz in der Verdichtung eine grössere), so tritt dabei doch der Umstand ein, dass es schwerer ist, das zu prüfende Salz von dem normalen Wassergehalte zu erhalten, indem leicht ein Ueberschuss davon dem Salze noch anhängen, oder dasselbe auch in Folge theilweiser Verwitterung weniger davon enthalten kann, als es im normalen Zustand enthält. Daher erscheint es auch viel räthlicher, bei einer derartigen Prüfung das wasserfrei gemachte Salz anzuwenden. Am vortheilhaftesten verfährt man dabei nun in folgender Weise. Man erhitzt von dem zu prüfenden Salze eine beliebige Menge, z. B. 20 Grm., auf

einer Abdampfschale zwischen 200 und 250° so lange, bis sich alles Wasser verflüchtigt hat. Von dem verbliebenen Rückstande wägt man nun 10 Grm. ab, löst diese in 90 Grm. Wasser, wobei man keine Wärme anzuwenden braucht, bringt die Temperatur der Lösung auf 15° und bestimmt bei dieser Temperatur das spec. Gew. der Lösung, am einfachsten mittels eines Pyknometers. Stellt sich die Dichte nun mit 1,1058 heraus, so war das untersuchte Salz reines Bittersalz. Sollte hingegen das spec. Gew. nur 1,0917 betragen, so war das untersuchte Salz blosses Glaubersalz. Zwischen diesen beiden Grenzen liegen nun die verschiedenen möglichen Verfälschungen, so dass z. B. entspricht:

ein spec. Gew. von	folgendem proc. Gehalt an Bittersalz:	ein spec. Gew. von	folgendem proc. Gehalt an Bittersalz:
1,09170	0	1,09986	60
1,09306	10	1,10122	70
1,09442	20	1,10258	80
1,09578	30	1,10394	90
1,09714	40	1,10530	100
1,09850	50		

Aus vorstehender Zahlenreihe ersieht man, dass auf diese Weise ein Jeder, welcher das Pyknometer oder das Tausendgrammfläschchen zu handhaben vermag, im Stande ist, die Bestimmung bis mindestens auf 1 p. c. richtig auszuführen, was im Handelsverkehr als vollkommen genügend erscheint. (Pol. J. **220**. 467.)

A. Müntz, Ueber den *Einfluss gewisser Salze und des Kalkes auf die saccharimetrischen Bestimmungen*. Rohrzucker in Wasser gelöst besitzt ein Rotationsvermögen, welches nahezu gleich + 67 ist, eine Zahl, welche sich aus den Versuchen von de Luynes und Girard ergiebt. Sie dient als Grundlage für die saccharimetrischen Bestimmungen. Vf. hat indess gefunden, dass das Rotationsvermögen durch die Gegenwart gewisser Substanzen, welche für sich weder auf das polarisirte Licht noch auf den Zucker einen Einfluss üben, wesentlich modificirt werden kann. Alle Salze der Alkalien und alkalischen Erden gehören hierher, indem sie in verschiedenem Grade das Rotationsvermögen vermindern. Die Metallsalze, z. B. des Zinks und Bleis, üben einen weit geringeren, mitunter gar keinen Einfluss Da die saccharimetrischen Bestimmungen fast immer bei Gegenwart von Salzen ausgeführt werden, so erschien es wichtig, diesen Einfluss näher zu untersuchen. Viele Salze, z. B. die Sulphate des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Magnesiums, die Nitrate und Acetate derselben Basen, die Phosphate des Natriums, Kaliums, Ammoniums, das Chlorat, Sulphit und Hyposulphit des Natriums, die Chlorüre des Calciums, Magnesiums, Bariums etc. müssen schon in ziemlichen Mengen vorhanden sein, um eine deutlich wahrnehmbare Wirkung zu äussern. Man muss bis 20 od. 30 Thle. Salz in 100 Thln. zuckerhaltiger Flüssigkeit lösen, um das Rotationsvermögen um 3 oder 4° zu vermindern; einige bewirken selbst in diesen Mengen kaum eine Verminderung um 1 oder 2°. Salze, wie das Borat und das Carbonat des Natriums, das Kochsalz, das kohlensaure Kalium etc., wirken weit intensiver und die folgenden Beobachtungen beziehen sich namentlich auf diese Salze. Wenn das Rotationsvermögen des reinen Zuckers in reinem Wasser gelöst + 67,0 beträgt, so ergeben sich folgende Resultate:

1. *Chlornatrium*.

Die Lösung enthält in 100 C.-C.		Zucker	5 Grm.	10 Grm.	20 Grm.
und Salz	2,5 Grm.	Rotationsvermögen	—	66,7	66,7
„	5	„	66,1	66,2	66,3
„	10	„	65,3	65,3	65,6
„	20	„	63,8	63,7	64
„	25	„	—	62,8	—

2. *Kohlensaures Natrium* (wasserfrei).

Die Lösung enthält in 100 C.-C.		Zucker	10 Grm.	20 Grm.
und Salz	2,5 Grm.	Rotationsvermögen	65,2	—
„	5	„	63,8	63,8
„	10	„	62,4	62,6
„	15	„	60,4	59,8
„	20	„	58,5	58,1

Hieraus ergiebt sich: 1. das Rotationsvermögen des Zuckers ist bei Gegenwart eines bestimmten Salzes nahezu constant, wenn die Menge des Salzes in einem bestimmten Volum Flüssigkeit constant ist, welches auch sein Verhältniss zu dem darin enthaltenen Zucker sei. 2. Die Verminderung des Rotationsvermögens ist bis zu einem gewissen Punkte proportional der Salzmenge. — Hiervon macht der Borax eine Ausnahme:

Borsaures Natrium (wasserfrei).

Die Lösung enthält in 100 C.-C.		Zucker	5 Grm.	10 Grm.	20 Grm.
und Salz	0,5 Grm.	Rotationsvermögen	—	65,9	—
„	1	„	64,7	65,0	—
„	2	„	62,7	63,5	—
„	3	„	62,1	62,5	64,2
„	4	„	—	61,6	—
„	5	„	60,8	61,1	63
„	7	„	—	—	62,2
„	7,5	„	—	60,5	—

Das neutrale essigsaure Blei, selbst bis zu 25 Grm. in 100 C.-C. zuckerhaltiger Flüssigkeit gelöst, ändert die Drehung der ursprünglichen Flüssigkeit nicht. Der Kalk dagegen übt eine ähnliche Wirkung wie die oben betrachteten Salze, welche allerdings, da er mit dem Zucker eine wirkliche Verbindung eingeht, begreiflich erscheint.

Die Lösung enthält in 100 C.-C.			Zucker	10 Grm. = 1 Aequ.
und Kalk	0,409 Grm.	= ¼ Aequ.	Rotationsverm.	64,4
„	0,818	= ½	„	61,3
„	1,637	= 1	„	56,9
„	3,274	= 2	„	54,8

In saccharimetrischer Hinsicht ergiebt sich hieraus, dass die Gegenwart von Salzen bei der Bestimmung des Rohrzuckers fehlerhafte Resultate geben kann, dass der Fehler indess in den meisten Fällen hinreichend klein sein wird, um vernachlässigt zu werden. Dagegen ist die Anwendung von kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium zur Fällung des überschüssigen Bleies zu verwerfen, während letzteres Salz selbst unbedenklich sogar im Ueberschusse angewendet werden darf. Was den Kalk betrifft, so ist zu beachten, dass er als Mittel zur Defraudation dienen kann, denn für einen mit Kalk versetzten Zucker wird die Analyse wegen Verminderung des Rotationsvermögens ein geringeres Rendement ergeben, als ihm in der That entspricht. Aus der Asche aber lässt sich der Kalk bekanntlich durch eine sehr einfache Operation entfernen, wodurch der Zucker seinen reellen Werth wiedererhält. Der Rohrzucker ist übrigens nicht der einzige Zucker, dessen Rotationsvermögen durch die Gegenwart einzelner Salze modificirt wird; im Allgemeinen wird das Drehungsvermögen vermindert, in einigen Fällen aber auch erhöht. Vf. wird noch weitere Beobachtungen über diesen Gegenstand veröffentlichen. (C. r. **82**. 1334.)

Ueber die Synthese des Muscarins und über muscarinartig wirkende Ammoniumbasen,

von

O. Schmiedeberg und E. Harnack.

I. Die früher mitgetheilten Untersuchungen (Harnack, Untersuchungen über Fliegenpilz-Alkaloide. Arch. f. exp. Path. **4**. 168; s. diese Nr. S. 560) über die Zusammensetzung des Muscaringoldchlorides hatten für diese Verbindung die empirische Formel $C_5H_{14}NO_2Cl + AuCl_3$ ergeben, so dass, abgesehen von der Anzahl der H-Atome, eine Isomerie des Muscarins mit dem Betaïn vorlag. Die weitere Untersuchung stellte ferner fest, dass das freie Muscarin beim Erhitzen eine flüchtige Base liefert, welche leicht als Trimethylamin erkannt werden konnte. Das Muscarin ist daher eine Trimethylammoniumbase, von der sich das Cholin oder Hydroxäthylentrimethylammonium wie von dem Betaïn nur dadurch unterscheidet, dass es in der Aethylgruppe ein O weniger enthält. Nach den bisherigen Angaben sollte bei der Oxydation des Cholins mit Salpetersäure Betaïn entstehen. Da indessen die Identität aller auf verschiedene Weise gewonnenen mit dem Cholin isomeren Trimethylammoniumbasen nicht völlig sicher gestellt war, so versuchten wir zunächst das aus Hühnereiern dargestellte Cholin durch Oxydation in das Muscarin überzuführen. Die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat und Chromsäure fielen negativ aus; dagegen gelang es leicht, bei Anwendung von conc. Salpetersäure dieses

Cholin in das Muscarin umzuwandeln. Wir glaubten daher, wie wir es in einer vorläufigen Mittheilung ausgesprochen haben (1875. 629), dass die Bildung des Betaïns und Muscarins aus isomeren Cholinbasen erfolge. Diese Annahme fand indessen keine Bestätigung, indem sich bei der Untersuchung der aus Thier- und Pflanzenbestandtheilen gewonnenen und als Cholin, Neurin oder Sinkalin bezeichneten Basen herausstellte, dass diese untereinander und mit der synthetisch dargestellten Hydroxäthylenammoniumbase identisch sind und bei der Oxydation Muscarin liefern.

Das synthetische Cholin, $N\begin{cases}(CH_3)_3\\CH_2—CH_2.OH\\OH\end{cases}$, wurde nach der Angabe von Wurtz durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf wässeriges Trimethylamin bei einer Temperatur von 50—60° erhalten. Die Base wurde in das Platinsalz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Trimethylamin war theils von uns selbst aus Heringslake dargestellt, theils von Kahlbaum in Berlin bezogen worden. Das Aethylenchlorhydrin wurde nach der Methode von Wurtz durch Sättigen von Aethylenglykol mit Salzsäuregas und Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, das Glykol nach Hüfner durch Kochen von käuflichem Aethylenbromid mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat gewonnen.

Die im Fliegenschwamme enthaltene und als *Amanitin* (Harnack a. a. O. 169) bezeichnete Base ist ebenfalls mit dem synthetischen Cholin identisch, wie die Vergleichung der Platinverbindungen ergab. Es sind dieselben grossen, gut ausgebildeten, klinorrhombischen Tafeln, deren spitze Ecken meist abgeschnitten sind, so dass die Krystalle in Folge dessen sechsseitig erscheinen. Auch das aus diesem Fliegenschwamm-Cholin dargestellte Muscarin stimmt völlig mit dem aus dem synthetischen Cholin erhaltenen überein.

Die Identität des Sinkalins mit dem Cholin ist von Claus und Keesé (1867. 1051) festgestellt. Wir gewannen die Base aus schwarzem Senfsamen und überzeugten uns, dass das Platinsalz dieselben Formen wie beim synthetischen Cholin hat und durch Oxydation in Muscarin übergeführt werden kann.

Das Platinsalz des aus thierischen Bestandtheilen gewonnenen Cholins zeigt wegen der Gegenwart schwer zu beseitigender Verunreinigungen manches Eigenthümliche, so dass man auf die Vermuthung kommen könnte, es bestehe dasselbe wenigstens theilweise aus einer von dem Aethylencholin verschiedenen Base.

Es wurde in dieser Richtung das Cholin aus Gehirnsubstanz, aus Hühnereiern und aus Lachstestikeln untersucht.

Zur Gewinnung des Cholins aus der Gehirnsubstanz wurde ein Brei von 26 Rindsgehirnen 2 Stunden lang mit einer Lösung von Bariumhydroxyd gekocht; aus dem eingedampften Filtrat ein in Wasser und Alkohol lösliches Extract hergestellt und aus der alkoholischen Lösung des letzteren die Gesammtmenge der Basen mit Platinchlorid ausgefällt. Der mit Alkohol gut ausgewaschene Niederschlag löst sich in heissem Wasser nicht vollständig auf; es hinterbleibt eine bräunliche amorphe Substanz, von der ein Theil beim Behandeln mit viel kochendem Wasser mit gelber Farbe in Lösung geht und sich beim Erkalten der letzteren als feinkörnige amorphe Masse ausscheidet.

Beim Erkalten der auf dem Wasserbade concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich die Platinverbindung der Gehirnbasen in Form eines Conglomerats kleiner, dünner, unregelmässiger, übereinander geschichteter, bräunlichrother Krystalltafeln neben einer mässigen Menge eines amorphen, citronengelben Körpers aus, von dem ein Theil beim Behandeln der Krystallmasse mit kaltem Wasser ungelöst bleibt, während die Lösung eine dunkelbraungelbe Farbe und eine grosse Neigung zum Schäumen zeigt. Die gelbe, amorphe Platinverbindung lässt sich indessen selbst durch vielmaliges Umkrystallisiren nicht ganz entfernen. Dabei scheidet sich das Cholinplatinchlorid fast stets nur in Form jener Conglomerate aus. Eine Platinbestimmung ergab 31,73 p. c. Pt.; die Rechnung verlangt 31,92 p. c., so dass die Menge der Verunreinigungen nur eine geringe sein kann.

In einzelnen wenigen Fällen treten bei den Krystallisationen grössere, tafelförmige Krystalle auf, welche beim Umkrystallisiren wiederum nur jene Conglomerate lieferten.

Um die Verunreinigungen fortzuschaffen, welche wahrscheinlich aus den Platinverbindungen leim- und peptonartiger Körper bestehen, wurde das Cholinplatinchlorid mit einem Ueberschuss

von Chlorammonium zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung, welche das Cholinchlorid enthielt und noch ein wenig gefärbt war, wurde verdunstet und die rückständige Salzmasse wieder in die Platinverbindung übergeführt. Die letztere krystallisirte jetzt in zusammengehäuften, oft mehr als 1 Cmtr. grossen, regelmässigen, aber äusserst dünnen klinorrhombischen Tafeln.

Ein Theil des Cholinchlorids wurde über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht, die Krystalle auf Fliesspapier ausgebreitet, und das Ganze unter eine luftdicht schliessende Glasglocke ohne Schwefelsäure gesetzt, bis die Mutterlauge von dem Fliesspapier aufgenommen worden war. Das aus derartig gereinigtem Cholin dargestellte Platinsalz krystallisirt wie das synthetische.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die rohe Platinverbindung des aus dem alkoholischen Auszug der Hühnereier und Lachstestikel dargestellten Cholins. Das letztere verdanken wir Fr. Miescher jun. in Basel. Er hatte das alkoholische Extract der Lachstestikel mit Barytwasser gekocht und den Rückstand der eingedampften Lösung mit Alkohol ausgezogen. Aus dieser alkoholischen Lösung gewannen wir das Cholin durch Fällen mit Platinchlorid, nachdem sie zuvor eingedampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt worden war. In derselben Weise wurde das Cholin aus dem Dotter der Hühnereier dargestellt.

Die unmittelbar gewonnenen Platinverbindungen krystallisiren auch in diesen Fällen nur in Form dünner, unregelmässig begrenzter und zusammengehäufter Plättchen, welche stets einen dunkleren und matteren Farbenton haben, als die Krystalle des ganz reinen Cholinplatinchlorids. Wenn man jene indessen einer mässigen Oxydation mit Salpetersäure unterwirft, so dass der grösste Theil des Cholinplatinchlorids noch unverändert bleibt, so krystallisirt dieses jetzt völlig in derselben Weise wie die Platinverbindung des reinen synthetischen Cholins. Es sind hier also die Verunreinigungen durch Oxydation fortgeschafft. Dieses Verfahren empfiehlt sich ganz besonders zur Reinigung des rohen Cholinchlorids. Man erhält darnach 1—2 Cmtr. lange, gut ausgebildete Krystalle des Platindoppelsalzes.

Wir haben geglaubt, den Einfluss der Verunreinigungen auf die Krystallisation des Cholinplatinchlorides etwas ausführlicher beschreiben zu müssen, weil dieses Verhalten geeignet ist, zu der Annahme besonderer Basen in jenen Producten des Thierleibes zu verleiten. Ausser solchen Verunreinigungen konnte von uns keine Spur einer anderen Ammoniumbase, namentlich auch nicht das Vinyltrimethylammonium unter den Zersetzungsproducten der Lecithine nachgewiesen werden. Bei der Oxydation des Cholins zu Muscarin kann man sowohl das Chlorid als auch die Platinverbindung des ersteren verwenden. Das Cholinchlorid stellt man aus dem Platinsalze am zweckmässigsten durch Eindampfen der Lösung des letzteren mit der äquivalenten Menge von Chlorkalium und Extrahiren der eingetrockneten Masse mit Alkohol dar.

Die Oxydation muss bei Gegenwart von möglichst wenig Wasser vorgenommen werden. Man befreit daher das zerfliessliche Cholinchlorid, so weit es geht, von letzterem und wendet sehr concentrirte Salpetersäure im Ueberschusse an. Die Oxydation verläuft beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr lebhaft. Wenn die Entwickelung von salpetriger Säure etwas nachgelassen hat, erwärmt man unter Zusatz einer neuen Menge von Salpetersäure vorsichtig über der Gasflamme noch etwas stärker. Eine Grenze lässt sich indessen für diese Operation nicht angeben. In der Regel bleibt ein Theil des Cholins dabei noch unverändert.

Man löst sodann das abgekühlte Oxydationsproduct in Alkohol und fällt die Basen mit Platinchlorid aus. Das schwer lösliche Muscarinplatinchlorid reinigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser; das unverändert gebliebene Cholinchlorid unterwirft man als Platinsalz einer weiteren Oxydation.

Zweckmässiger ist es von vornherein das Cholinplatinchlorid zur Oxydation zu verwenden. Man übergiesst das letztere im getrockneten und gepulverten Zustande mit conc. Salpetersäure, erwärmt Anfangs gelinde bis zur Lösung des Platinsalzes u. verdampft sodann die Lösung unter Umrühren vorsichtig, aber rasch zur Trockne. Sodann befreit man die abgekühlte Masse durch Auswaschen mit Alkohol von der überschüssigen Säure und von stickstofffreien Zersetzungsproducten und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei das unveränderte Cholinplatinchlorid in Lösung geht, während die schwer lösliche Muscarinverbindung zurückbleibt. Aus dem Filtrate kann man durch Eindampfen neue Mengen von Muscarinplatinchlorid durch Oxydation gewinnen, da auch hier ein ansehnlicher Theil der Cholinverbindung bei der ersten Operation der Oxydation entgeht. Es ist zweckmässig, die letz-

tere in dieser Weise mehrmals zu wiederholen, statt sie bei jeder Operation zu weit zu treiben. Trotzdem lässt sich ein grosser Verlust an Substanz durch Bildung von Nebenproducten, besonders unter Einwirkung der salpetrigen Säure nicht vermeiden.

Wenn man bei der Oxydation verdünnte Salpetersäure anwendet, so entstehen mancherlei Nebenproducte. In einem derartigen Falle war eine concentrirte wässerige Lösung von synthetischem Cholinplatinchloride mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft u. dann noch weiter bis zur Trockne des Rückstandes erhitzt worden.

Hierbei hatte sich kaum eine Spur von Muscarin gebildet. Das Cholin war zum grössten Theile in die Platinverbindung einer Base umgewandelt, welche als Nitroverbindung jenes Productes anzusehen ist, welches früher bei rascher trockner Destillation des Cholins erhalten worden war und aus diesem durch Austritt von CH_3 entstanden zu sein scheint (HARNACK a. a. O. 187). Das Platinsalz dieses Nitroproductes ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in grossen glänzenden Krystallen aus, welche an der Luft u. über Schwefels. sehr rasch verwittern.

Es hat die Zusammensetzung $(C_4H_{10}N_2O_3Cl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Eine genauere Untersuchung dieser Base haben wir nicht ausgeführt. Betaïn haben wir als Oxydationsproduct des Cholins nicht beobachtet, indessen sind unsere Versuche nicht speciell auf den Nachweis desselben gerichtet gewesen.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene *Muscarinplatinchlorid* wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es scheidet sich aus der conc. Lösung beim Erkalten in Form mehr oder weniger gut ausgebildeter Oktaëder aus, welche selten die Grösse eines Stecknadelkopfes überschreiten. Zuweilen sind die oktaëdrischen Formen zu eigenthümlichen, einer spitz zulaufenden Federfahne ähnlichen Aggregaten vereinigt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $(C_5H_{14}NOCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Die *Goldverbindung*, $(C_5H_{14}NOCl + AuCl_3)$, des künstlich dargestellten Muscarins stimmt mit der früher beschriebenen (HARNACK a. a. O.), aus dem Fliegenpilzmuscarin gewonnenen, völlig überein.

Um das *Muscarinchlorid* zu erhalten, verdampft man die wässerige Lösung der Platinverbindung mit einem Ueberschusse von Chlorkalium zur Trockne u. extrahirt mit absolutem Alkohol, wobei das Muscarin in Lösung geht. Die Entfernung des Chlorkaliums erreicht man noch vollständiger, wenn man die Lösung nochmals zur Trockne eindampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, der alkoholischen Muscarinchloridlösung $^1/_4$ Volum Chloroform zusetzt und sie nach einiger Zeit filtrirt. Ohne einen Ueberschuss von Chlorkalium findet keine vollständige Umsetzung des Muscarinplatinchlorides Statt. Beim Zersetzen der Gold- oder Platindoppelverbindung besonders der letzteren mit Schwefelwasserstoff wird ein Theil des Muscarins wieder zu Cholin reducirt.

Aus der conc. alkoholischen, etwas Chloroform enthaltenden Lösung scheidet sich das Muscarinchlorid beim Stehen unter einer luftdicht schliessenden Glasglocke öfters in grösseren farblosen, glänzenden, nicht ganz regelmässig begrenzten Krystallen, häufig aber nur in Form verschieden gruppirter Nadeln oder gut ausgebildeter zugespitzter Säulen aus, welche über Schwefelsäure nicht verwittern und an der Luft ziemlich leicht zerfliessen.

Das *Muscarinhydroxyd*, $N\begin{cases}(CH_3)_3\\ C_2H_5O_2,\\ OH\end{cases}$ erhält man durch Behandeln des Chlorides mit feuchtem Silberoxyde. Es bildet nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung im Vacuum eine leicht zerfliessliche, stark alkalisch reagirende, im Exsiccator krystallinisch erstarrende Masse.

Obgleich eine Vergleichung dieses künstlichen Muscarins mit dem aus dem Fliegenschwamme gewonnenen nach allen Richtungen hin aus Mangel an Material bisher nicht möglich war, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass beide Basen nicht blos

isomer, sondern miteinander identisch sind, da sie sowohl in ihren sehr charakteristischen Wirkungen auf den thierischen Organismus als auch in allen anderen Eigenschaften, soweit diese untersucht werden konnten, völlig miteinander übereinstimmen.

Fragen wir nun nach der Constitution des Muscarins, so ergiebt sich zunächst, dass es wie das Cholin eine Trimethylammoniumbase ist, da es durch Reduction in das letztere zurückverwandelt wird und beim Erhitzen Trimethylamin liefert. Zur Gewinnung des letzteren wurde Muscarinchlorid aus Eiercholin bei Gegenwart von Wasser und Bleioxyd der Destillation bis zur Trockne unterworfen; der Rückstand sodann ein wenig stärker erhitzt und nach Zusatz von Wasser von Neuem destillirt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine erheblichen Mengen der nach Trimethylamin riechenden flüchtigen Base mehr übergingen. Eine Abscheidung von Kohle hatte hierbei nicht Statt gefunden. Das Chlorid der erhaltenen Base verhielt sich gegen die Hofmann'schen Reactionen auf primäre und secundäre Amine negativ. Für die empirische Formel des Muscarinchlorides, $C_5H_{14}NO_2Cl$, gegenüber einer mit weniger H sprechen die bei den Analysen des Goldsalzes für den H gefundenen Zahlen, da sie untereinander eine grosse Uebereinstimmung zeigen (s. ob. u. HARNACK a. a. O. 174.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel:
H	3,12	3,09	3,14	3,23	3,05	3,09	3,12.

Die Formel des Goldsalzes mit H_{14} verlangt 3,06 p. c. H, während eine solche mit H_{12} nur 2,63 p. c. H enthält. Da man ferner annehmen darf, dass die Oxydation des Cholins sich an demselben C-Atome vollzieht, an dem sich das Hydroxyl findet, dass also im Muscarin beide O-Atome demselben C-Atome angehören, so bleibt für diese Base gegenüber dem Betaïn, welches die Carboxylgruppe enthält, nur eine wahrscheinliche Art der Bindung der beiden O-Atome übrig, d. h. es muss in dem Muscarin dieselbe Atomgruppe angenommen werden, welche für das Chloralhydrat charakteristisch ist. Das Muscarin würde sich demnach zu dem Betaïn ähnlich verhalten, wie das Chloralhydrat zu der Trichloressigsäure, und der Vorgang bei der Oxydation des Cholinchlorides sich folgender Weise gestalten:

$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2—CH_2.OH\\ Cl\end{cases} + O = N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2—CHO\\ Cl\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2—CH\\ Cl\end{cases}\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}$$

Es entsteht, wie bei der Aldehydbildung aus dem Alkohol, unter Austritt von H_2O die den Aldehyden eigenthümliche Gruppe CHO, welche wie im Chloral 1 Mol. H_2O bindet; vielleicht dasselbe Molekül, welches bei der Oxydation entsteht. Diese Constitution würde die Reducirbarkeit des Muscarins zu Cholin, sowie seine alkalische Reaction gegenüber dem neutral reagirenden Betaïn leicht erklären. Ob der O in dem Muscarin in der That in Form von Hydroxylen enthalten ist, lässt sich hier so wenig mit Gewissheit entscheiden, wie bisher beim Chloralhydrat. Dieses giebt nach V. MEYER u. DULK (1872. 83) bei der Einwirkung von Acetylchlorid kein Product, in welchem 2H durch Acetyl ersetzt sind. Es findet vielmehr unter Austritt von Wasser eine directe Addition von Chloral und Acetylchlorat Statt. Auch im Muscarin lassen sich 2 At. H nicht durch ein Säureradikal substituiren. Essigsäureanhydrid wirkt auf das Muscarinchlorid bis zur Zersetzungstemperatur, welche bei 150° liegt, nicht ein. Beim Erhitzen von Muscarinchlorid mit Benzoylchlorid entsteht ein Product, welches einer einfachen Substitution von H nicht entspricht. Aehnlich verhält sich das Cholinchlorid. Die genauere Untersuchung dieser Substitutionsproducte, sowie die Darstellung isomerer und homologer Muscarinbasen muss späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

II. Nach der Darstellung des Muscarins lag der Gedanke nahe, dass die giftigen Eigenschaften dieser Base mit der eigenthümlichen Stellung der O-Atome innerhalb des Moleküls in Zusammenhang zu bringen seien, und dass in Folge dessen zwischen

dem Betaïn und dem Muscarin auch in Bezug auf die Wirkungen das ähnliche Verhältniss bestehe, wie zwischen der — so weit die Säurenatur nicht in Betracht kommt — unwirksamen Trichloressigsäure und dem Chloralhydrate. Es hat sich indessen die Thatsache herausgestellt, dass auch einzelne sauerstofffreie Trimethylammoniumbasen ähnliche Wirkungen auf den thierischen Organismus ausüben, wie das Muscarin. Wir haben in dieser Richtung das Isoamyltrimethylammoniumchlorid und eine Valeryltrimethylammoniumbase untersucht.

Das *Isoamyltrimethylammoniumchlorid*, $N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2—CH_2—CH<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\\ Cl\end{cases}$, wurde durch Einwirkung von Amylbromid auf wässeriges Trimethylamin bei 100° erhalten. Das erstere war aus dem käuflichen Amylbromid durch fractionirte Destillation dargestellt (Siedep. 119—120°C. uncorr.). Aus dem Bromide der gewonnenen Base wurde durch Behandeln mit Bleihydroxyd und Neutralisiren mit Salzsäure das Chlorid dargestellt und dieses in die Platinverbindung übergeführt. Letztere scheidet sich beim Erkalten der heiss conc. wässerigen Lösung in kleinen dünnen, sechsseitig erscheinenden Tafeln aus, welche beim Liegen in der Mutterlauge innerhalb 2 bis 3 Wochen sich allmälig in grosse, schön glänzendroth gefärbte tafelförmige Krystalle umwandeln. — Das Chlorid erhält man durch Zersetzen der Platinverbindung mit Schwefelwasserstoff oder, wie beim Muscarin, mit Chlorkalium. Im ersteren Falle verjagt man die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade, im letzteren behandelt man die zur Trockne eingedampfte Masse zur Trennung vom überschüssigen Chlorkalium mit Chloroform, worin das Amyltrimethylammoniumchlorid sich leicht löst. Dieses hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Lösungen zunächst in Form eines Syrups, welcher auf dem Wasserbade oder über Schwefels. sogleich zu einer Krystallmasse erstarrt, die an der Luft sehr leicht zerfliesst. Das *Valeryltrimethylammoniumchlorid*, $N\begin{cases}(CH_3)_3\\ C_5H_9\\ Cl\end{cases}$ stellt man aus dem käuflichen Amylenbromid dar, indem man es während einiger Tage bei 50—60° auf wässeriges Trimethylamin einwirken lässt u. das Product in wässeriger Lösung unter Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyde behandelt. Hierbei scheint sich nur die Valerylbase zu bilden. Man neutralisirt diese mit Salzsäure und fällt sie aus alkoholischer Lösung mit Platinchlorid aus. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich das Valeryltrimethylammoniumplatinchlorid beim Erkalten der concentrirten Lösungen in gelben, grösseren oder kleineren halbkugelförmigen Massen aus, die aus dicht aneinanderliegenden, kleinen, unregelmässigen Krystallplättchen bestehen, welche auch bei längerem Liegen in der Mutterlauge keine Veränderung erfahren. Dieses Platindoppelsalz hat die Formel $(C_8H_{18}NCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$. Das Wasser lässt sich jedoch durch Trocknen nicht entfernen; gegen 150° tritt Zersetzung der Verbindung ein, bevor das Krystallwasser fortgegangen ist.

Die aus dem reinen Chlorid dargestellte Goldverbindung krystallisirt in dünnen, unregelmässigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Plättchen. Sie enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen schmilzt sie zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt; dabei findet kein Gewichtsverlust Statt. — Das *Valeryltrimethylammoniumchlorid*, welches man in derselben Weise wie die entsprechende Amylverbindung aus dem Platinsalze darstellt, bildet eine in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösliche syrupartige Masse, welche erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt und an der Luft sogleich wieder zerfliesst. Beide Basen sind sehr giftig. Wenige Milligramme genügen bei subcutaner Application, um Katzen im Wesentlichen unter den Erscheinungen der Muscarinwirkung zu tödten. Doch fehlt die Pupillenverengerung und lässt sich auch nicht durch Einträufeln der conc. Lösungen in das Auge hervorbringen. An Fröschen bringen beide Präparate einen diastolischen Herzstillstand hervor, der durch Atropin leicht aufgehoben werden kann. Es sind indessen zur Erzeugung eines

vollständigen diastolischen Stillstandes Gaben von mindestens 1 Milligrm. der Chloride erforderlich, während die Grenze der entsprechenden Muscarinwirkung bei $^1/_{30}$ bis $^1/_{40}$ Mgrm. liegt. Nach etwas grösseren Gaben stellen sich bald allgemeine Lähmungserscheinungen ein, auch wenn das Herz durch kleine Mengen von Atropin vor der Einwirkung des Giftes geschützt ist. Dieselben beruhen auf einer curareartigen Wirkung auf die motorischen Nervenendigungen. Doch scheinen auch andere nervöse Apparate und selbst die Muskeln an der Lähmung sich zu betheiligen. (Arch. für exp. Path. **5**. 101; von den Vff. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Untersuchungen über Fliegenpilz-Alkaloide, von E. Harnack. Nach der Entdeckung des Muscarins (Jahresber. 1870. 875) machte Schmiedeberg die Erfahrung, dass bei Darstellung desselben aus Fliegenschwämmen nicht ein chemisch einheitlicher Körper, sondern dass neben dem Muscarin ein diesem in physikalischer Hinsicht sehr ähnliches aber unwirksames Alkaloid gewonnen wird und dass wahrscheinlich noch weitere ähnliche Basen in dem rohen „Muscarin" vorhanden sind. Von dieser Erfahrung ausgehend beschäftigt sich die vorstehende Arbeit besonders mit den chemischen Eigenschaften der Fliegenschwammalkaloide. Die Trennung der neuen Base, für die Vf. den Namen Amanitin wieder einführt, vom Muscarin, geschah am einfachsten in folgender Weise. Die in dem Fliegenpilzextracte enthaltenen Basen wurden in salzsaure Salze übergeführt und auskrystallisirt. Darauf wurden die Krystalle auf Fliesspapier gebracht. Das reine salzs. Muscarin, als das leichter zerfliessliche, zieht in das Papier ein, während die Krystalle des Amanitinsalzes erhalten bleiben. Das letztere wird nun durch mehrfache Wiederholung dieses einfachen Verfahrens in reinem Zustande gewonnen. Um jedoch auch das Muscarin rein zu gewinnen, wurden die salzs. Basen durch Goldchlorid in Golddoppelsalze übergeführt. Die Trennung geschieht dann auf Grund der leichteren Löslichkeit des Muscarindoppelsalzes in Wasser. Aus dem Salze wurde das Muscarin in bekannter Weise rein gewonnen. Es bildet unregelmässige, sehr zerfliessliche Krystalle, giebt mit $C\Theta_2$ ein alkalisch reagirendes, mit stärkeren Säuren neutrale Salze und verhält sich überhaupt ganz ähnlich wie das alte unter dem Namen Muscarin cursirende Gemenge, da das Amanitin in seinen chemischen Eigenschaften dem Muscarin sehr nahe steht. — Zur analytischen Untersuchung wurde wegen der leichten Zerfliesslichkeit des freien Muscarins und seiner einfachen Salze ebenfalls das salzs. Muscarin-Goldchlorid benutzt. Die für dasselbe gefundene Formel lautet: $C_5H_{14}N\Theta_2Cl + AuCl_3$; möglicher Weise muss die Zahl der H-Atome noch etwas reducirt werden. Das Muscarin hat danach eine sehr einfache und der des Oxyneurin ähnliche Formel. In pharmakologischer Hinsicht bemerkt Vf., dass das sonst sehr wirksame Extract getrockneter Schwämme auf atropinisirte Thiere keinerlei toxische Wirkung mehr ausübt. Es ist demnach in diesem Extracte wie es scheint von giftigen Substanzen nur das Muscarin vorhanden. Von der Chlorverbindung dieses Alkaloides genügen übrigens $^1/_{20}$—$^1/_{30}$ Mgrm. (= $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ freien Muscarins), um ein Froschherz in diastolischen Stillstand zu versetzen. Für die Fliegen ist übrigens das Muscarin unschädlich, ebenso das Extract getrockneter Schwämme. Das für die Fliegen verderbliche Gift ist demnach nur in den frischen Schwämmen enthalten und geht beim Trocknen in irgend einer Weise verloren. Genau nach derselben Methode wie für das Muscarin wurde auch für das Amanitin aus der Analyse des Golddoppelsalzes die Formel $C_5H_{14}N\Theta Cl + AuCl_3$ gefunden, wobei bezüglich der H-Atome die oben gemachte Reservation hier zu wiederholen ist. Die empirische Formel des Muscarins stimmt genau überein mit der des Betaïns oder Oxyneurins, doch ist jede Identität von vornherein ausgeschlossen, da das Betaïn unschädlich ist und neutral reagirt, das Muscarin dagegen giftig und stark alkalisch ist. Die Formel des Amanitins stimmt genau überein mit der des Cholins und nach dem Vf. sind beide Körper in der That identisch, da sie beim Erhitzen dieselben Zersetzungsproducte (Trimethylamin, eine flüchtige O-haltige Base u. A.) liefern. (Wegen Begründung dieser Behauptung muss auf das Original verwiesen werden). Danach würde das Amanitin als Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat aufzufassen und seine Formel zu schreiben sein $N\begin{cases}\equiv(CH_3)_3\\ -C_2H_4H\Theta.\\ -H\Theta\end{cases}$ Mit dieser Annahme stimmen jedoch die Oxydationsversuche des Vf's. nicht gut überein. Das Cholin geht durch Oxydationsmittel in das um ein Θ reichere Betaïn oder Oxyneurin über; wurde nun reines Amanitin mit übermangans. Kali oder Chroms. behandelt, so fand in manchen Fällen eine theilweise Umwandlung in Muscarin Statt (durch die physiologische Reaction festgestellt); in vielen Fällen freilich trat dieses Resultat nicht ein und stets blieb diese Umwandlung auf einen kleinen Theil beschränkt. Eine befriedigende Aufklärung bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten. Aus dem rohen Muscarin erhält man durch Behandeln mit Jodwasserstoff und Entfernen des Jods durch kohlens. Silber noch einen unwirksamen neutralen Körper, der sich fast wie eine Base verhält und als dessen Formel $C_6H_{15}N\Theta_2,ClH,AuCl_3$ ermittelt wurde. Er würde also wohl als höher oxydirt, allerdings auch C-reicher, in dieselbe gehören wie Amanitin und Muscarin. (Arch. f. exp. Pathol. **4**. 168; Med. C.-Bl. **14**. 268; Berichtigung: S. 355. Z. 8 v. u. streiche C.-Bl. 1875. 629.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

№ 36. **Chemisches** 6. September 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die thermische Bildung der beiden isomeren Propylaldehyde, von Berthelot. — Thermische Untersuchungen über die hydroschweflige Säure, von Berthelot. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Böttger, Versuche mit dem *Crooke'schen Radiometer.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 798.)

C. Gänge, Zur *Spectroskopie der Blutfarbstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 833.)

H. Landolt, Zur Kenntniss des *spec. Drehungsvermögens gelöster Substanzen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 901.)

H. Landolt, Ueber das *specifische Drehungsvermögen des Camphers.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 914.)

H. Fischer, *Wasserstrahlpumpe zum Aussaugen von Luft.* Dieselbe ist so eingerichtet, dass sie, unmittelbar auf den Arbeitstisch gesetzt, in Anwendung gebracht werden kann; sie ist mit einem Vacuummeter versehen, giebt eine Luftverdünnung auf 1—2 Cmtr. und wird von den Mechanikern Dreyer, Rosenkranz und Droop in Hannover geliefert, und zwar ohne Vacuummeter für 17,5 Mk., mit Vacuummeter für 30 Mk. (Ber. Chem. Ges. **9.** 747.)

E. ter Meer, *Retorte aus Kupfer zur Darstellung von Ketonen und Aldehyden* durch Destillation von Kalksalzen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 844.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Horstmann, Zur *Dissociationslehre.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 749.)

Jul. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen: 21. Ueber *das Gold und seine Verbindungen.* Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende: Das aus verschiedenen Lösungen oder durch ungleiche Reductionsmittel ausgeschiedene Gold zeigt allotrope Verschiedenheiten; drei solche Modificationen wurden untersucht. Aus der Chloridlösung mittels schwefliger Säure reducirt, bildet das Gold eine zusammenballende Masse; aus der Bromidlösung in ähnlicher Art reducirt, bildet es ein sehr feines dunkles Pulver, welches selbst nach dem Trocknen seine Pulverform behält, und aus dem Chlorür, Bromür u. Jodür mittels schwefliger Säure oder Wasserstoffsäure reducirt, bildet es ein sehr feines Pulver mit völligem Metallglanze und gelber Farbe. Diese Modificationen unterscheiden sich durch die ungleich grosse Wärmetönung, welche sie bei derselben Reaction zeigen; die Energie des Goldes in diesem Zustande ist demnach verschieden, sie ist am kleinsten für das aus dem Chlorid mittels schwefliger Säure niedergeschlagene Gold und alle Zahlenwerthe beziehen sich auf diesen Zustand. Für das aus dem Bromid niedergeschlagene Gold ist die Energie um 3200 C. grösser, und für das aus dem Chlorür, Bromür und Jodür abgeschiedene metallische Pulver um 4700 C. grösser für jedes Goldatom. Die beiden letzten Modificationen ändern sich demnach in die erstgenannte unter Entwickelung von bezugsweise 3200 u. 4700 Wärmeeinheiten. Die Affinität des Goldes zum Chlor und Brom ist positiv; das Gold verbindet sich direct mit diesen Körpern zu indermediären Verbindungen, $AuCl_3$ + AuCl und $AuBr_3$ + AuBr. Das Chlorid bildet sich unter einer Wärmeentwickelung von 22815 C.; das Bromid dagegen nur von 8845 C. u. die Bildung des Jodids würde demnach wohl stark nega-

tive Wärmetönung zeigen. Die Bildungswärme ist für's Chlorür 5810 C., für das Bromür fast Null und für das Jodür —5520 C., alle Verbindungen als feste wasserfreie Körper untersucht und die Wärmetönung auf 1 Atom Gold bezogen. Zum Sauerstoffe ist die Affinität des Goldes negativ; man fand (Au_2O_3,3 H_2O) = —13190 C., und es erklärt sich daraus die grosse Zersetzbarkeit dieses Oxydes. Die Neutralisationswärme des Goldoxydhydrates ist verhältnissmässig gross, aber es zeigt sich das eigenthümliche Phänomen, dass die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure bedeutend grösser ist als diejenige der Chlorwasserstoffsäure; für 1 Mol. AuO_3H_3 und 3 Mol. Wasserstoffsäure in wässeriger Lösung beträgt sie beziehungsweise 29180 und 18440 C. Hiermit ist die Reaction aber nicht beendet; denn ein 4. Molekül Wasserstoffsäure giebt noch eine bedeutende Wärmeentwickelung, bezugsweise 7700 und 4530 C., und das Goldoxyd giebt demnach mit 4 Mol. Bromwasserstoffsäure die Wärmeentwickelung 36780 C., mit 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure dagegen 22970 C., indem sich dann die sauren Haloidverbindungen $AuCl_4H$ etc. bilden. Bromwasserstoffsäure zersetzt die Goldchloridlösungen; wenn 4 Mol. HBr auf $AuCl_4H$ reagiren, ist die Zersetzung fast vollständig und findet dann mit einer Wärmeentwickelung von 13300 C. Statt. Wenn dagegen 3 Mol. HBr auf $AuCl_3$ (neutrales Goldchlorid) reagiren, bilden sich $^3/_4$ $AuBr_4H$ und $^1/_4$ $AuCl_4H$, indem 2 Mol. HCl ausgeschieden werden.

Vf. hat früher nachgewiesen, dass die Bromwasserstoffsäure bei der Reaction auf Oxyde, wie Ag_2O, Hg_2O, Tl_2O, Cu_2O etc., eine grössere Wärmetönung als die Chlorwasserstoffsäure giebt; da aber in diesen Reactionen das Product sich als unlöslich abtrennt, so ist dieses Phänomen nicht mit dem Verhalten des Goldoxydes direct zu vergleichen, denn hier bleiben die Producte in der Lösung. Die directen Resultate der einzelnen Versuchsreihen sind folgende:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
($AuCl_3$Aq,HClAq)	4530 C.	Diese Versuche umfassen die Reactionen d. Wasserstoffsäuren auf die löslichen Haloidverbindungen des Goldes.
($AuBr_3$Aq,HBrAq)	7700	
($AuCl_3$Aq,3HBrAq)	15210	
($AuBr_3$Aq,3HClAq)	4280	
($AuCl_4$HAq,4HBrAq)	13800	
($AuBr_4$HAq,4HClAq)	— 510	
(AuO_3H_3,4HBrAq)	36780	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrates f. Brom- u. Chlorwasserstoffsäure.
(AuO_3H_3,4HClAq)	22970	
($AuCl_3$Aq,2SO_2Aq)	83600	Reduction der löslichen Haloidverbindungen durch schweflige Säure.
($AuBr_4$HAq,2SO_2Aq)	61790	
(3AuCl,HClAq)	4980	Zersetzung des Chlorürs u. Bromürs durch die entsprechende Wasserstoffsäure.
(3AuBr,HBrAq)	3650	
(2AuBr.SO_2Aq)	42760	Reduction des Bromürs u. Jodürs durch schwefl. Säure
(2AuJ,SO_2Aq)	23400	
($AuCl_3$Aq,3KJAq)	45660	Neutrales Goldchlorid durch Jodkalium zersetzt.
($AuBr_4H.5H_2O$,Aq)	—11400	Directe Messung der Lösungswärme.
($AuCl_3$,Aq)	+ 4450	
($AuBr_3$,Aq)	— 3710	
($AuBr_3$.HBrAq)	+ 3880	Indirecte Messung derselben für $AuBr_3$.

Aus diesen Werthen sind die Wärmetönungen bei der Bildung der Goldverbindungen berechnet, und zwar beziehen sich die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe alle auf diejenige Modification des Goldes, welche resultirt, wenn eine verdünnte Chloridlösung durch schweflige Säure reducirt wird. Alle Werthe gelten hier Au = 196 und für mittlere Temperatur etwa 18°.

Bildungswärme der Goldverbindungen.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Au,Cl_3)	22820 C.	
(Au,Br_3)	8850	Bildungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen des Goldes.
(Au,Cl)	5810	
(Au,Br)	— 80	
(Au,J)	— 5520	
(Au_2,O_3,H_2O)	—13190	Bildungswärme des Goldoxydhydrates.
$(AuCl_3,Aq)$	+ 4450	
$(AuBr_3,Aq)$	— 3760	Lösungswärme.
$(AuBr_4H.5H_2O,Aq)$	—11400	
$(AuO_3H_3,3HBrAq)$	29180	
$(AuO_3H_3,3HClAq)$	18440	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrates für 3 u. 4 Mol. Wasserstoffsäure.
$(AuO_3H_3,4HBrAq)$	36780	
$(AuO_3H_3,4HClAq)$	22970	
(Au,Cl_3,Aq)	27270	Bildungswärme der gelösten neutralen Haloidverbindungen.
(Au,Br_3,Aq)	5090	
$(Au,Cl_3,HClAq)$	31800	Bildungswärme der gelösten sauren Haloidverbindungen
$(Au,Br_3,HBrAq)$	12790	

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 348.)

3. Anorganische Chemie.

Jul. Thomsen, *Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxydes des Goldes.* — *Golddoppelchlorid*, $AuCl_3.AuCl$, entsteht, wenn gasförmiges Chlor auf pulverförmiges (durch schweflige Säure aus seinen Lösungen abgeschiedenes) Gold wirkt; das Chlor wird vollständig und unter grosser Wärmeentwickelung absorbirt; es bildet einen dunkelrothen harten Körper, der sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt, ist sehr hygroskopisch, zersetzt sich mit Wasser in neutrales Goldchlorid und Goldchlorür, bei 250° in Chlor und Gold, wobei etwas wasserfreies Goldchlorid verflüchtigt wird. — *Wasserfreies Goldchlorid*, $AuCl_3$, gewinnt man sehr leicht, wenn man das Golddoppelchlorid durch Wasser zersetzt. Man übergiesst letzteres mit so wenig Wasser, dass eine syrupdicke Flüssigkeit entsteht, worin sich das Chlorid unter ziemlich starker Wärmeentwickelung löst; nach einiger Zeit decantirt man die Lösung und dampft sehr vorsichtig ein, wobei man nur den Boden, nicht auch die Wand der Porcellanschale erwärmen darf. Es bildet dann eine dunkelbraune krystallinische Masse, zu einem rothbraunen Pulver zerreiblich, sehr zerfliesslich an feuchter Luft, äusserst leicht in Wasser löslich. — *Krystallisirtes wasserhaltiges Goldchlorid*, $AuCl_3 + 2H_2O$, entsteht, wenn man neutrale Goldchloridlösung so weit eindampft, dass sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet und dann in trockner Luft erkalten lässt. Grosse dunkel orangefarbige, spröde, oft büschelförmig gesammelte Krystalle, sehr hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich, indem sich eine Lösung bildet, die 53,2 p. c. Gold enthält. In trockner Luft geben die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur ihr Wasser allmälig ab. — *Goldchlorür*, AuCl, bildet sich, wenn wasserfreies Goldchlorid auf 185° erhitzt wird. — *Golddoppelbromid*, $AuBr_3+AuBr$, entsteht, wenn pulverförmiges Gold mit Brom übergossen wird; es erscheint nach dem Eindampfen des überschüssigen Broms als eine fast schwarze spröde Masse, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt; in feuchter Luft nicht zerfliesslich, zersetzt sich schon bei 115° in Brom und Bromür. — *Wasserfreies Goldbromid*, $AuBr_3$, entsteht durch Ausziehen der vorigen Verbindung mit Aether und Abdampfen der Lösung bei sehr niedriger Temperatur. Dunkelbraunes Pulver, an der Luft nicht zerfliesslich, in Wasser und Aether löslich, jedoch in ersterem nur langsam; die Lösungen sind fast schwarz. — *Wasserstoffgoldbromid*, $AuBrH + 5H_2O$. Man übergiesst pulverförmiges Gold mit Brom; wenn die Reaction beendigt ist, fügt man für jedes Atom Gold ein Molekül Bromwasserstoff vom spec. Gew. 1,38 zu, d. h. für jede 100 Grm. Gold 100 Grm. Bromwasserstoffs. von der genannten Concentration, u. dann so viel Brom hinzu, dass das Gold sich völlig löst. Man lässt alsdann die durch die Reaction stark erhitzte Flüssigkeit einige Augenblicke stehen, damit etwaige ungelöste Goldkörner sich absetzen können, giesst die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und lässt sie an einem kühlen Orte stehen. Bald bilden sich dann grosse flache, nadelförmige, oft 3—4 Cmtr. lange dunkel zinnoberrothe, spröde, luftbeständige Krystalle und nach Verlauf einer Stunde ist fast die ganze Masse zu Krystallen verwandelt. Man giesst alsdann die Mutterlauge ab und lässt die Kry-

stalle bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur in der Luft trocknen. Insofern man nicht genau gearbeitet hat und deshalb eine Umkrystallisation der Krystalle wünscht, setzt man zu den erhaltenen Krystallen ein paar Procent Wasser, erwärmt auf 30°, wodurch das Ganze flüssig wird, und lässt dann an einem kühlen Orte krystallisiren. Das Wasserstoffgoldbromid ist luftbeständig, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist; bei einer Temperatur von 27° schmilzt aber das Salz in seinem Krystallwasser. Bei niederer Temperatur kann es aber sowohl in gewöhnlicher Luft als über Schwefelsäure oder Kalk aufbewahrt werden, ohne sein Gewicht zu ändern. — *Goldbromür*, AuBr, entsteht durch vorsichtiges Erwärmen von Wasserstoffgoldbromid: luftbeständiger, gelblich grauer Körper, leicht zerreiblich, von talgartigem Ansehen und unlöslich in Wasser; bei etwas erhöhter Temperatur zersetzt es sich in Brom und Gold. — *Goldoxydhydrat.* 1 Mol. Goldchlorid und 300 Mol. Wasser werden mit 3 Aeq. Natronhydrat versetzt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird erst hellgelb, später dunkelbraun; alsdann wird eine Lösung von schwefelsaurem Natron hinzugesetzt, wodurch sich das Goldoxydhydrat mit dunkelbrauner, dem Eisenoxydhydrat sehr ähnlicher Farbe niederschlägt. Die neutral reagirende, schwach gelbliche Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag erst decantirt, später auf dem Filter gewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zeigt. Der Niederschlag wird dann mit starker Salpetersäure erwärmt, nochmals decantirt und gewaschen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 337.)

S. Kern, Ueber einige *Reactionen von Jod- u. Palladiumchlorür auf Ferrocyankalium.* (Chem. N. **33**. 184.)

T. Carnelly, Ueber die *Einwirkung von Wasser und einiger Salzlösungen auf Kupfer.* Vf. behandelte wohl gereinigte Kupferfeilspäne mit folgenden Lösungen: destillirtes Wasser, Kalium- und Natriumnitrat, Calcium-, Kalium- und Magnesiumsulphat, Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliumchlorid, Ammoniumsulphat, -nitrat und -chlorid und Mischungen dieser Salze. Das Kupfer wurde in allen Fällen gelöst, doch zeigte sich, dass die Ammoniumsalze ein bedeutend stärkeres Lösungsvermögen besitzen als die übrigen. (Chem. N. **33**. 199.)

4. Organische Chemie.

C. W. Lössner, Ueber das *chemische Verhalten von Fünffach-Chlorantimon zu einigen organischen Verbindungen.* Dasselbe giebt mit Chloroform: Salzsäure, Vierfach-Chlorkohlenstoff und Antimontrichlorid; mit Schwefelkohlenstoff (wie schon Hofmann gezeigt hat): Vierfach-Chlorkohlenstoff, Antimontrichlorid u. Schwefel; mit Aethylenbromid: Antimontrichlorid, Aethylenchlorobromid und Brom; mit Essigsäurehydrat: Monochloressigsäure; mit Bernsteinsäure keine Chlorbernsteinsäure; mit Benzol: Mono- und Dichlorbenzol; mit Benzoësäure: gechlorte Benzoësäuren; mit Salicylsäure: Mono und Dichlorsalicylsäure; mit Paraoxybenzoësäure: Mono- und Dichlorparaoxybenzoësäure. Hiernach ist das Verhalten des Fünffach-Chlorantimons zu organischen Verbindungen von dem des Fünffach-Chlorphosphors total verschieden. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 418.)

R. Hermann, Untersuchungen über die *Grösse der Atom-Volume und der spec. Gew. organischer Verbindungen.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 395.)

C. Böttinger, Ueber *Brenztraubensäure.* Bekanntlich wird von den meisten Chemikern für diese Säure die Formel $CH_3CO—COOH$ angenommen. Um weitere Belege zur Stütze dieser Annahme zu gewinnen, hat Vf. einige Reactionen mit derselben vorgenommen: a) Vf. behandelte die alkoholische Lösung der Säure einestheils mit granulirtem Zink und Salzsäure, anderentheils mit Zinkstaub in der Kälte. Bei diesen Operationen entweicht kein Wasserstoff. Theoretisch sind demnach die Bildungen von Dimethylweinsäure, resp. Milchsäure gegeben. Der Standpunkt seiner Versuche lässt den Vf. in der That die Bildung dieser Säuren erschliessen. b) Ferner glaubte er Blausäure, sowie Ammoniak und Blausäure auf Brenztraubensäure einwirken lassen zu sollen. Durch Verseifen mit Salzsäure hoffte er alsdann die Synthese von Oxyäthylidenbernsteinsäure oder einer isomeren Asparaginsäure zu bewirken. Im Falle die Tendenz der Kohlensäureabspaltung prädominirt, konnten diese Verbindungen in Milchsäure, resp. Alanin übergehen. Eine sichere Entscheidung über die Natur der gewonnenen Producte zu geben, ist Vf. dermalen noch nicht im Stande. c) Vor Kurzem (S. 386) hat Vf. die Bildung einiger Schwefelderivate der Brenztraubensäure beschrieben. Neue, demnächst zu veröffentlichende Versuche haben ergeben, dass die durch Zersetzung brenztraubensaurer Salze mit Schwefelwasserstoff gewonnene Säure nicht $CH_3—CS—COOH$, sondern geschwef. Milchsäure $CH_3—C\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}—COOH$ ist. In Gemeinschaft mit Klinger hat Vf. es unternommen, die Synthese dieser geschwefelten Säure (einmal aus Sulphaldehyd u. Blausäure, dann aus β-Chlorpropionsäure) zu bewerkstelligen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 803.)

C. O'Sullivan, *Einwirkung von Malzextract auf Stärke.* Die Producte der Einwirkung sind Maltose und Dextrin. Auf ungelatinirte Stärke wirkt das Malzextract nicht ein. Die Wirkung beginnt erst bei der Gerinnungstemperatur und zwar ist sie bei verschiedenen

Stärkesorten verschieden. Gelatinirte Stärke löst sich im Malzextract schon in der Kälte auf. Behandelt man die Stärke bei irgend einer Temperatur unter 63°, so finden sich in der abgekühlten und filtrirten Lösung Maltose und Dextrin immer in den Verhältnissen 67,85: 32,15; bei Temperaturen zwischen 64 und 68° enthält das Filtrat 34,54 Maltose u. 65,46 Dextrin. Für diese drei Reactionen giebt Vf. folgende Gleichungen:

$$\begin{array}{rcl} C_{18}H_{30}O_{15} + OH_2 & = & C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5 \\ 2C_{18}H_{30}O_{15} + OH_2 & = & C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5 \\ \underbrace{4C_{18}H_{30}O_{15}}_{\text{Stärke.}} + OH_2 & = & \underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{10C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin.}} \end{array}$$

(Chem. N. **33**. 218.)

S. Lupton, Ueber die *Classification der Cyanverbindungen*. (Chem. N. **33**. 223. 234.)

W. Smith, Ueber Vorkommen von *Benzol im Harzöl*. Durch Destillation von Harz mit überhitztem Wasserdampfe wurde eine kleine Menge leichten Oeles erhalten, welches einen beträchtlichen Gehalt an Benzol zeigte. Als man den Versuch bei erhöhter Temperatur wiederholte, konnte das Auftreten von Benzol nicht beobachtet werden. (Chem. N. **33**. 199.)

W. Städel und **L. Rügheimer**, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Chloracetylbenzol*. Die zweite hierbei entstehende Verbindung (vgl. S. 453) ist nicht die primäre Aminbase $C_6H_5—CO—CH_2NH_2$, sondern sie ist stickstofffrei und hat einen C- und H-Gehalt gleich dem des Benzolcarbinols $C_6H_5—CO—CH_2OH$. Ob sie dieser Körper wirklich ist, können die Vff. noch nicht angeben. (Ber. Chem. Ges. **9**. 798.)

H. E. Armstrong und **Gaskell**, Ueber *Metaxylenol*. Das Xylenol wurde aus reinem, bei 136° siedendem Steinkohlentheerxylol gewonnen, indem man das Kaliumsalz der daraus erhaltenen Sulphosäure mit Kali schmolz. Hieraus wurden zwei Sulphoxylenolbariumsalze dargestellt. Von diesen gab das eine festes Metaxylenol, welches mit dem von Wurtz erhaltenen identisch war, während das andere zu einem flüssigen Metaxylenol führte. Metaxylenolschwefelsäure u. Brom bilden im ersten Stadium eine Monobromsäure $C_6HBr(CH_3)_2(HSO_3).OH$ und weiterhin bei 80° schmelzendes Dibromxylenol $C_6HBr_2(CH_3)_2OH$. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus der Sulphosäure ein Dinitroderivat. (Chem. N. **33**. 218.)

C. Liebermann und **F. Schwarzer**, Zur Kenntniss der *Rosolsäure*. Als die Vff. den Farbstoff, welcher durch Zusammenbringen von Salicylaldehyd mit conc. Schwefelsäure entsteht, näher untersuchen wollten und dabei eine Aehnlichkeit desselben mit der Rosolsäure fanden, kamen sie auf den Gedanken, die Reaction unter Zusatz von Phenol zu versuchen, in der Erwartung Rosolsäure zu erhalten. Dies bestätigte sich, als sie 1 Gew.-Thl. Phenol mit $2^1/_2$ Thln. Salicylaldehyd und 1 Thl. conc. Schwefelsäure zusammenbrachten, welche man vorher mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Eisessig verdünnt hatte. Sie haben das hierbei erhaltene Product genau mit der Rosolsäure verglichen und die Identität beider nachgewiesen. Die Rosolsäure würde dann nach der Gleichung:

$$C_6H_6O + 2C_7H_6O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$$

entstehen. Dieser Fall von Rosolsäurebildung gewinnt dadurch an Interesse, dass er ein neues Licht auf die Bildung der Rosolsäure auch nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure wirft. Nachdem man wiederholt bald der Oxalsäure, bald dem einen oder anderen ihrer Zersetzungsproducte durch Schwefelsäure die wirksame Rolle bei dieser Rosolsäurebildung zugeschrieben hat, scheint zuerst H. Fresenius (1872, 300) unzweideutige Thatsachen dafür beigebracht zu haben, dass sie auf das nascirende Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Folgende Gleichung drückt alsdann die Reaction aus:

$$3C_6H_6O + 2CO = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 800).

K. Reimer und **Ferd. Tiemann**, Ueber die *Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate*. Die Vff. haben die von Reimer vor Kurzem angekündigte Bildung von Salicylaldehyd (S. 387) durch Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Phenollösung genauer untersucht und gefunden, dass dabei auch noch Paraoxybenzaldehyd entsteht, welcher von Bücking zuerst aus Anisaldehyd dargestellt worden ist (S. 455). Es ist hierbei gleichgültig, ob man Natrium- oder Kaliumphenol anwendet. Die relativen Mengen der beiden Aldehyde hängen von bestimmten Temperaturen und Concentrationsverhältnissen ab. Endlich entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf alkoholische Phenollösung noch ein tief rothes Harz und zwar in um so grösserer Menge, je concentrirter die angewendete Kalilauge ist und je höher man die Temperatur während der Einwirkung steigert. Das Auftreten desselben steht wahrscheinlich mit der Entstehung von Oxalsäure, welche durch Einwirkung der entstandenen salicyligen Säure auf einen Theil des noch vorhandenen Phenols entstehen kann (vergl. oben Liebermann und Schwarzer), in Zusammenhang. (Ber. Chem. Ges. **9**. 824.)

F. Fittica, Ueber *Nitrobenzoësäuren*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 788.)

P. Griess, Ueber die *Zersetzung der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure mit salpetriger Säure*. So bezeichnet Vf. jetzt die schon so häufig von ihm erwähnte basische Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O_2$, welche neben anderen Producten bei Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Metamidobenzoësäure entsteht und deren rationelle Constitution durch die Formel $C_6H_4.CO.OH.NH—CNH—O—C_2H_5$ ausdrückbar ist. Dieselbe geht, wenn man sie in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, unter Stickgasentwickelung in eine neue Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_4$ über, für welche Verf. den Namen *Oxäthylcarboxamidobenzoësäure* und die Entstehungsgleichung

$$C_6H_4.CO_2H.NH—CNH—OC_2H_5 + NHO_2 = C_6H_4.CO_2H.NH—CO—OC_2H_5 + N_2 + H_2O$$

giebt. Mit Barytwasser gekocht zerfällt sie in Amidobenzoësäure, Alkohol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Neue Säure}}{C_{10}H_{11}NO_4} + H_2O = \underset{\text{Amidobenzoës.}}{C_6H_7NO_2} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + CO_2$$

analog folgender Zersetzung:

$$\underset{\text{Urethan.}}{C_3H_7NO_2} + H_2O = NH_3 + C_2H_6O + CO_2$$

Diese Uebereinstimmung führte zu dem Schlusse, dass beide Körper auch ähnlich constituirt sein möchten. Bekanntlich kann nun aber das Urethan aus Chlorkohlensäureäthyläther und Ammoniak dargestellt werden, und es war deshalb zu erwarten, dass durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Amidobenzoësäure die in Rede stehende neue Säure entstehen würde:

$$\underset{\substack{\text{Amidobenzoës.}}}{2(C_7H_7NO_2)} + \underset{\substack{\text{Chlorkohlensäure-}\\\text{Aethyläther}}}{C_3H_5O_2Cl} = \underset{\text{Neue Säure}}{C_{10}H_{11}NO_4} + \underset{\substack{\text{Salzsaure}\\\text{Amidobenzoës.}}}{C_7H_7NO_2.HCl}$$

Dies hat sich in der That durch den Versuch bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 796.)

C. Böttinger, Ueber *Sulphoparabrombenzoësäure*. Diese giebt mit Phosphorsuperchlorid ein bei 155° schmelzendes Monochlorid. Aus letzterem entsteht durch Behandlung mit Zinkstaub keine Sulphobenzoësäure, sondern eine brom- und schwefelhaltige Säure und ausserdem noch ein in Wasser und Alkohol löslicher Körper. Vf. meint übrigens, dass zur Gewinnung der genannten Substanzen die Verbindung des Chlorids nicht erforderlich ist, sondern dass auch die freie Säure selbst dazu dienen kann. (Ber. Chem. Ges. **9**. 802.)

J. Biel, Ueber *sublimirte Salicylsäure*. Von der Voraussetzung ausgehend, als sei sublimirte Salicylsäure noch reiner und besser, als reine krystallisirte Säure, haben die Aerzte vielfach angefangen, trotz des doppelten Preises die sublimirte Säure zu verschreiben. Leider wird der Zweck, ein tadelloses Präparat zu erhalten, hierdurch keineswegs erreicht. Die von Heiden'sche Fabrik lehnt es entschieden ab, sublimirte Säure zu fabriciren, da durch den Process des Sublimirens sich das Präparat entschieden verschlechtert. Vf. theilt eine Beobachtung mit, welche diese Behauptung von Heiden's durchaus unterstützt und den Werth der sublimirten Salicylsäure in sehr zweifelhaftem Lichte erscheinen lässt. Ein Kgrm. sublimirter Waare aus einer renommirten Fabrik zeigte beim Oeffnen der geschwärzten Flasche ein vorzügliches Aeussere. Völlig geruchlos, in seideglänzenden langen Nadeln, konnte man sie fast mit Chinin. sulphuric. verwechseln. Nach acht Tagen zeigten die grösseren Krystallflocken bereits im Innern rosarothe Färbung und von Tag zu Tag lässt sich jetzt beobachten, dass diese Färbung um sich greift und intensiver wird. Zugleich entwickelt sich der charakteristische Geruch des Phenols. Leider war es nicht möglich, letzteres durch charakteristische Reactionen nachzuweisen. Auch die Jacquemin'sche Reaction mit Anilin und unterchlorigsaurem Natron lässt im Stich, weil Salicylsäure selbst mit diesen Reagentien dunkel kirschrothe Färbung erzeugt. Da nun bekanntlich die Salicylsäure auf je ein Molekül Phenol ein Molekühl Kohlensäure enthält, so war es leicht, an dem Auftreten der letzteren die fortschreitende freiwillige Spaltung der sublimirten Salicylsäure in ihre Bestandtheile nachzuweisen. Indem man nämlich das Standgefäss mit einem doppelt durchbohrten Kork und entsprechenden Glasröhren versah und nun vollständig von Kohlensäure befreite Luft hindurchstreichen liess, konnte man die sich abspaltende Kohlensäure in titrirtem Barytwasser auffangen und in bestimmten Zeiträumen quantitativ bestimmen. Da hier durch freiwillige Zersetzung ein mildes Arzneimittel sich in ein mit energisch giftigen Eigenschaften versehenes verwandelt, so ist es geboten, von der Verwendung des sublimirten Präparats vollständig abzusehen und sich auf die haltbare reinere krystallisirte Salicylsäure zu beschränken. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **15**. 161; vom Vf. mitgetheilt.)

F. Fittica, Ueber die *Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzoësäure* bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure. Hierbei entsteht eine Säure, welche Vf. als eine Verbindung von Nitrobenzoësäure mit Benzoësäure ansieht (vgl. Salkowski S. 181). Sie wird durch kohlen-

saures Barium in Nitrobenzoësäure (Schmelzp. 128—130°) und Benzoësäure gespalten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 794.)

O. Hesse, Ueber *Cusconin*. Dieses aus einer Cuscochina abgeschiedene Alkaloid wird aus der Lösung seines Sulphates durch Ammoniak in Form weisser Flocken niedergeschlagen, welche nach dem Trocknen an der Luft eine weisse, lockere Masse darstellen. Das Cusconin löst sich leicht in Alkohol und Aether; beide Lösungen verändern sich nicht an der Luft. Die alkoholische Lösung bläut rothes Lackmuspapier nicht. Mit Platinchlorid und Goldlösung giebt das Cusconin in seinen sauren Auflösungen gelbe, flockige Niederschläge. Ausgezeichnet ist es durch seine Fähigkeit, mit Schwefelsäure eine zitternde Gallerte zu geben. Diese Reaction tritt schon bei ziemlicher Verdünnung der Lösung ein und unterscheidet es vom Paricin, welches aus seiner essigsauren Lösung durch Schwefelsäure in amorphen Flocken gefällt wird. Anscheinend ist das Cusconin mit Paricin sehr nahe verwandt, zu welchen sich als Drittes im Bunde das Chinamin gesellt, welches sich unter gewissen Verhältnissen, welche später bezeichnet werden, in ein amorphes Alkaloid verwandelt, dessen essigsaure Lösung ebenfalls auf Zusatz von Schwefelsäure eine flockige Fällung giebt. Endlich sei noch angeführt, dass das von D. Howard (1875. 134) für Aricin ausgegebene amorphe Alkaloid in seinem Verhalten zu Schwefelsäure sehr gut mit dem Cusconin übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 742.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Arzruni, Ueber das *Safrol*. (Pogg. Ann. **158**. 244.)

H. Struve, Ueber das Vorkommen eines *neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 623.)

W. Zülzer, Ueber das *Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Harne*. Vf. findet, dass die Phosphorsäureausscheidung im Urin keineswegs immer der Stickstoffausscheidung parallel geht, wie im Allgemeinen angenommen wird. Aus eigenen und fremden Untersuchungen nämlich ergiebt sich: Beim Hund u. bei der Katze ist bei reiner Fleischfütterung das Verhältniss des N zur PO_5 des Harns im Mittel = 100 : 10,4—12,8. Bei Zusatz von Fett zum Fleisch 100 : 9,2—11,9. Bei Fleischfütterung nach vorausgegangenem Hungern war das Verhältniss 100 : 6,6—9,6; bei Fütterung mit Kartoffeln steigt die PO_5 auf 22,5—29,7 p. c. des N, bei Fütterung mit Brod auf 21,6—29,7 p. c., mit Kartoffeln und Fett auf 30,8—37,3 p. c., mit Kalbsgehirn auf 21,7 p. c. Beim Hungern sinkt der relative Werth der PO_5 zuerst (während 1—2 Tage), steigt dann 6—11 Tage lang, um dann wieder etwas zu sinken, wobei er jedoch noch höher bleibt, wie bei Fleischfütterung. Kurz vor dem Tode steigert sich die Menge nochmals (Bidder und Schmidt). Ueber das Verhalten beim Menschen liegt eine grössere Zahl von Untersuchungen vor, die sich jedoch nicht gut mit einander vergleichen lassen wegen der Verschiedenheiten, welche in der Diät, den Alters- und sonstigen Verhältnissen dabei obwalteten. Am häufigsten fand sich 17—20 p. c. Was den Einfluss der Tageszeiten betrifft, so ist die Verhältnisszahl Vormittags grösser, als Nachmittags und in der Nacht fast so wie Nachmittags, jedoch mit weit geringeren Schwankungen, offenbar macht sich der Einfluss der Hauptmahlzeit in den nächsten darauf folgenden Stunden am meisten bemerklich. Das Alter anlangend, so ergab sich bei Säuglingen die grösste Procentzahl (bis 58,5), mit zunehmendem Alter nimmt sie ab, bis sie im Alter von 32—45 Jahren (nach 3 Beobachtungen) den kleinsten Stand erreicht (bis 8,7). Bei älteren Personen scheint sie sich wieder etwas zu erheben. — Nachdem Vf. noch den Einfluss verschiedener Krankheiten besprochen, kommt er zu dem Schluss, dass die Schwankungen in dem Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff des Harns die Perioden der Steigerung und der Herabsetzung des Stoffumsatzes im Nervengewebe bezeichnen und dass „der allgemeine Stoffwechsel (des „Fleisches") abhängig ist von der Nerventhätigkeit." (Med. C.-Bl. **14**. 474.)

N. Jerusalimsky, Ueber die *physiologische Wirkung des Chinins*. (Med. C.-Bl. **14**. 476.)

R. Böhm und **F. A. Hoffmann**, Ueber den *Verbrauch der Kohlehydrate im thierischen Organismus*. Zum experimentellen Studium der Bedeutung der Kohlehydrate für den thierischen Stoffwechsel haben Vff. eine Reihe von Versuchen angestellt. Jede Katze besitzt je nach ihrem Ernährungszustande einen gewissen Vorrath von Kohlehydraten, von dessen Grösse man sich durch die quantitative Untersuchung des Blutes, der Leber und der Muskeln eine befriedigende Vorstellung verschaffen kann. Eine grössere Anzahl von Bestimmungen ergab, dass dieser Vorrath auch bei ausschliesslicher reichlicher Fleischnahrung bis zu 4,0—5,0 Grm. per Kilo Thier betragen kann. Nach einem dreitägigen absoluten Hungerzustande finden sich noch erhebliche Reste davon vor. Es gelang nun, die Thiere unter Versuchsbedingungen zu setzen, unter welchen dieser gesammte Vorrath innerhalb 20—36 Stunden bis auf die letzte Spur aufgebraucht wurde. Katzen, welche man auf einem Operationsbrete tracheotomirt hat, gehen in diesem Zustande sich selbst überlassen innerhalb 36 Stunden zu Grunde, indem sie sich bis auf ca. 29° C. in ano abkühlen. Die Temperaturabnahme zeigte in allen Versuchen einen typischen Verlauf. Hüllt man

ferner nicht tracheotomirte im Uebrigen ebenso aufgebundene Katzen möglichst sorgfältig und dicht mit Watte ein, so steigt während der ganzen Dauer des Versuchs die Innentemperatur stetig. Auch diese Thiere gehen ohne sichtliche Ursachen innerhalb ca. 36 Stdn zu Grunde. Die chemische Untersuchung des Blutes, der Leber und der Muskeln, unmittelbar nach dem Tode vorgenommen, ergab, dass die genannten Organe sowohl der unter Abkühlung als auch der unter Temperatursteigerung verendeten Versuchsthiere keine Spur von Kohlehydraten mehr enthielten. Da nun, wie oben bemerkt, auch ein dreitägiger Hungerzustand den Kohlehydratvorrath gut gefütterter Thiere nicht aufzehrte, so musste unter den Versuchsbedingungen ein vermehrter Verbrauch dieser Stoffe stattgefunden haben. Dieser Verbrauch ist in der That ein so rapider, dass auch von grossen Kohlehydratmengen, welche man den Thieren während des Versuchs ins Blut injicirt, nichts im Harn ausgeschieden und nichts in den Organen aufgespeichert wird, sondern auch hier nach dem Tode keine Kohlehydrate mehr gefunden werden. Dabei spielt das Nervensystem eine hervorragende Rolle; denn Thiere, welche nach der Durchschneidung des Halsmarks abkühlen, verbrauchen ihre Kohlehydrate nicht bis zum Tode, welcher in der Regel sogar später erfolgt, als bei Katzen mit unversehrtem Rückenmark. (Med. C.-Bl. **14**. 481.)

J. Möller, Zur *Pharmakognosie des Storax.* (N. Rep. Pharm. **25**. 257.)

O. Billinger, Geschichtliches über das *Opium.* (N. Rep. Pharm. **25**. 288.)

7. Analytische Chemie.

F. Laur, Untersuchung der *Zinkerze* auf den Werken der Vieille Montagne. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 148.)

Tuson und **E. Neison,** Ueber die *Bestimmung des Quecksilbers.* Das von den Vffn. vorgeschlagene Verfahren ist eine Erweiterung der Methode von Hannay. Man setzt zur alkalischen Lösung des Quecksilbersalzes Ammoniak oder ein Ammonsalz und titrirt mit einer Normallösung von Cyankalium, in welcher der durch das Ammoniak entstandene Niederschlag sich löst. Das Ende der Reaction erkennt man in dem Verschwinden der bläulichen Opalescenz, welche die Flüssigkeit besitzt, so lange noch eine Spur des Niederschlages gelöst ist. (Chem. N. **33**. 238.)

A. Borodin, Methode zur *quantitativen Harnstoffbestimmung.* Der hierzu dienende Apparat besteht aus einer Bürette, in die eine andere verkehrt eingestellt ist. In der inneren Bürette wird der Harnstoff durch $NaOBr$ zersetzt und das Volum des entbundenen Stickstoffes gemessen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1029.)

H. Uelsmann, Beiträge *zur Analyse des Eisens.* (Pol. J. **220**. 534.)

8. Technische Chemie.

Boussingault, Versuche, um den *Verlust an Zucker beim Zuckern des Mostes* zu bestimmen. (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 443.)

A. Hauch, Versuche über *Gewinnung des Tellurs* aus den Offenbányaer und Nagyáger Tellurerzen. (Oesterr. Ztschr. **24**. 234.)

R. Messel und **W. Squire,** Ueber die *Fabrication des Schwefelsäureanhydrides.* Vf. berichtet über den von Winkler (1875. 755) vorgeschlagenen Process zur Bereitung der rauchenden Schwefelsäure. (Chem. N. **33**. 177.)

P. Cazeneuve, *Metallisation organischer Substanzen,* um dieselben zu *galvanoplastischer Abformung* geeignet zu machen. Gewöhnlich bedient man sich in der Industrie, um Körper für die Elektricität an der Oberfläche leitend zu machen, des Graphits und der Metallpulver. In allen Fällen aber, wo es sich um zarte Objecte oder um Modelle handelt, welche sehr schwache Erhöhungen oder Vertiefungen enthalten, erhält man auf diese Weise unbrauchbare Resultate. Deshalb pflegt man in solchen Fällen auf der Oberfläche der Modelle eine schwache Metallhaut durch Reduction einer Salzlösung zu erzeugen. Das Object wird in eine wässerige oder alkoholische Lösung von Silbernitrat getaucht, welches man im Sonnenlichte oder durch Wasserstoff, durch Phosphor-, Schwefel-, Arsenwasserstoff oder durch Phosphor reducirt. Licht und Wasserstoff sind wegen ihrer langsamen Wirkung, die Wasserstoffverbindungen des Arsens, Phosphors und Schwefels wegen ihrer nachtheiligen Wirkungen auf die Gesundheit der Arbeiter ungeeignet. Es bleibt nur der Phosphor übrig, welchen man in conc. Schwefelkohlenstofflösung anwendet. Die aus dieser Lösung sich entwickelnden Dämpfe sind ein sehr wirksames Reductionsmittel; doch ist dieses Mittel wiederum wegen der grossen Feuergefährlichkeit sehr bedenklich. Folgendes Verfahren führt zu sehr guten Resultaten. Silbernitrat wird in Methylalkohol gelöst, welcher dem Wasser wegen seiner grösseren Flüchtigkeit und der vollständigen Durchdringung organischer Objecte vorzuziehen ist. Eine 10 proc. Lösung genügt zumeist. Derselben fügt man etwa 3 p. c. Salpetersäure hinzu, um die Reduction des Nitrates zu vermeiden. Nach einer genügend langen Maceration lässt man das Object abtropfen und trocknet es durch rasches Hin- und Herbewegen. Dann bringt man es über höchst conc. Ammoniakflüssig-

keit, wodurch sich schon nach wenig Secunden leicht reducirbares Ammoniumdoppelsalz bildet. Die Trocknung des Objectes erfolgt bei gelinder Temperatur. Hierauf setzt man dasselbe der Einwirkung von Quecksilberdämpfen aus. Zu dem Zwecke bringt man in eine Cuvette mit doppeltem Boden oben etwas Quecksilber und unten Wasser, welches man durch eine schwache Flamme im Sieden erhält. Das Object wird in geringer Höhe über der Quecksilberfläche angebracht und ist nach wenigen Minuten vollständig metallisirt. Dann bringt man es in den galvanoplastischen Apparat. Vf. hat auf diese Weise mit Erfolg Blumen, Blätter, Insecten etc. mit einer regelmässigen Kupferschicht überzogen. (C. r. 82. 1341.)

Durand, *Neues Goldbad.* Alle Goldbäder haben ihre Eigenheiten. Das Chlorkalkbad giebt einzelnen Operateuren sehr hübsche Töne, anderen nur maserige schieferfarbene Bilder. Das mit essigsaurem Natron, mit dem wohl die Meisten arbeiten, versagt zuweilen das Tonen, weil sich das Gold ausgeschieden hat. Das Bad mit kohlensaurem Natron giebt oft harte halbtonlose Abdrücke, und das sonst sichere Bad mit wolframsaurem Natron hält sich nicht lange. Des Vf's. neues Bad gewährt den Vortheil, dass es sich viele Wochen lang im conc Zustande aufbewahren lässt und jeder Zeit nach erfolgter Verdünnung benutzt werden kann. Es wird daher namentlich Liebhabern von Nutzen sein.

Vorschrift. Chlorgold 1 Grm., Kalkwasser 450 Grm., essigsaures Natron 12 Grm. Diese Lösung erwärmt man, sie ist am nächsten Tage verwendbar. Soll sie aber erst nach zwei Tagen gebraucht werden, ist kein Erwärmen nöthig. Man bewahre sie in einer Stöpselflasche auf und vermische vor dem Gebrauche ein Theil davon mit 4 bis 5 Thln. Wasser. Die Abdrücke werden vor dem Vergolden drei Mal ausgewaschen. Die gebrauchte Lösung verstärkt man vor dem Wiedergebrauche durch Zusatz der Lösung aus der Vorrathsflasche. (Phot. Arch. 17. 116.)

J. M. Eder und **V. Tóth,** Ueber *alkalische Eisenentwickler.* Die alkalische Entwickelung zog in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Photographen in hohem Grade auf sich, auch finden sich in der Fachliteratur zahlreiche Arbeiten über alkalische Pyrogallussäure-Entwickelung, wenig wurde über die Anwendung von alkalischen Eisenoxydullösungen bekannt. Im British Journal (1870, auch Phot. Arch. 1870. 241) wird erwähnt, dass sich mit einer ammoniakalischen Lösung von Eisenvitriol und Citronensäure feuchte Silbernegative ganz gut entwickeln lassen. Auch Zucker und Weinsäure verhindern die Fällung von Eisenvitriol durch Ammon, Aetzkali, kohlensaures Natron etc. und es entstehen klare alkalische Auflösungen von Eisenoxydul, welche ausserordentlich reducirend wirken; nach unseren Beobachtungen eignet sich die Weinsäure am besten dazu. Die Weinsäure (oder auch Weinstein) wird in viel überschüssigem Ammoniak, Kalilauge oder Sodalösung aufgelöst und von dieser Lösung so viel zu einer Eisenvitriollösung gesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder löst. Die anfänglich fast farblose Lösung färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch dunkelgrün und muss daher sofort verwendet werden. Die alkalische Eisenoxydullösung wirkt am energischsten bei Anwendung von Kalilauge, weniger mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron. Chlorsilber und auch Bromsilber werden durch diese Eisenlösung sehr schnell und vollständig zu metallischem Silber reducirt. Die Reduction des Jodsilbers geht schwieriger vor sich. (Phot. Corresp. 13. 35.)

J. M. Eder, Ueber die *Reaction von rothem Blutlaugensalz auf metallisches Silber* und die *Umwandlung von Silbernegativen.* Die Theorie des Processes der Wirkung von metallischem Silber auf Gemische von Ferridcyankalium mit Metallsalzlösungen (wie sie bei der Uran- und Bleiverstärkung in Anwendung kommen) ist nicht näher bekannt und doch ist die Kenntniss desselben auch für die Praxis nicht ohne Belang. Vf. studirte diese Reaction genauer und fand, dass sie ganz glatt nach dem unten angegebenen Schema verläuft, ohne dass, wie Grüne (Phot. Mitth. 5. 20) annimmt, die physikalischen Eigenschaften fein zertheilter Metalle dabei eine Rolle mitspielen. Eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem Ferridcyankalium liess man durch mehrere Stunden auf noch feuchtes, frisch mit Eisenvitriol aus Silbernitrat reducirtes und gut gewaschenes Silber wirken; die Farbe des Silbers ging in eine bräunlich weisse über. Die Lösung enthielt darnach neben rothem auch gelbes Blutlaugensalz und war frei von Silber. Der unlösliche Rückstand enthielt kein Kalium und zeigte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung Ag_4FeCy_6. Dieselbe kommt also der des Ferrocyansilbers ziemlich nahe, jedoch scheint sich ein Theil des Silbers der Umsetzung entzogen zu haben, woher der zu hohe Silberfund stammt. Um sich zu überzeugen, ob die Reaction in der That nach der Gleichung

$$\underset{\text{Ferridcyankalium}}{2K_6Fe_2Cy_{12}} + \underset{\text{Silber}}{4Ag} = \underset{\text{Ferrocyankalium}}{3K_4FeCy_6} + \underset{\text{Ferrocyansilber}}{Ag_4FeCy_6}$$

— wie die Analyse der Silberverbindung vermuthen lässt — vor sich geht, liess Vf. wieder in der oben beschriebenen Weise Ferridcyankalium auf frisch gefälltes Silber wirken und bestimmte, wie viel Ferrocyan in der Lösung als Ferrocyankalium und wie viel an das Silber gebunden ist. Die Analyse ergab Zahlen, aus denen klar hervorging, dass die Zersetzung nach obiger Gleichung verläuft, d. h., dass sich aus 2 Atomen Ferridcyankalium

unter Einwirkung von metallischem Silber 3 Atome Ferrocyankalium und 1 Atom Ferrocyansilber bilden, so dass dreimal mehr Ferrocyan sich in der Lösung als im Niederschlage finden muss, was nach meinen angeführten Versuchen wirklich der Fall ist. Unterstützt man die Reaction durch Erhitzung der Flüssigkeit, so tritt eine complicirte Zersetzung ein: der Niederschlag färbt sich grünlich blau und ebenso auch die Flüssigkeit; es tritt ein Geruch nach Blausäure auf und ein beträchtlicher Theil des Silbers geht in die Lösung.

Dieser Zersetzungsvorgang ist auch für die photographische Praxis von Interesse, denn würde der Process anders verlaufen, so wären Modificationen der Verstärkungsmethoden mit Ferridcyankalium zulässig. Fände sich Kalium im Silberniederschlage, welchen man sich nach dem Schema

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2Ag = 2AgK_2FeCy_6$$

dem Analoga nicht fehlen, entstanden denken könnte, so wäre bei der Uran- und Bleiverstärkung eine getrennte Anwendung von Ferridcyankalium und Blei oder Uransalzen zulässig, indem dann einfach das Kalium des Silberniederschlages durch Blei oder Uran substituirt würde. Von dieser Voraussetzung ausgehend, stellten V. Toth und der Vf. diesen Versuch an, noch bevor letzterer seine Untersuchungen über den chemischen Vorgang bei der Einwirkung von Ferridcyankalium auf Silber ausgeführt hatte; was sich jetzt a priori schliessen lässt, trat wirklich ein: Es konnte durch Uebergiessen eines Negativs mit rothem Blutlaugensalz, Waschen und nachfolgendem Behandeln mit salpetersaurer Bleilösung gar keine Bleiverstärkung erzielt werden.

Lässt man ein Gemenge von Blei- (oder Uran-) Salzen mit rothem Blutlaugensalz auf ein Silbernegativ einwirken, so entsteht in Folge secundärer Wirkung des gelben Blutlaugensalzes ein Niederschlag von Ferrocyanblei:

$$\text{I. } 2K_6Fe_2Cy_{12} + 4Ag = 3K_4FeCy_6 + Ag_4FeCy_6.$$
$$\text{II. } 3K_4FeCy_6 + 6Pb(NO_3)_2 = 3Pb_2FeCy_6 + 12KNO_3.$$

Ein Gemenge von Ferridcyankalium und Eisenoxydsalzen verhält sich analog. Will man aber der Reaction einen ungestörten Verlauf sichern, so muss man schwefelsaures Eisenoxyd anwenden und dann geht die Einwirkung ganz in der oben beschriebenen Weise vor sich; das durch das Silber des Negativs aus dem Ferridcyankalium erzeugte Ferrocyankalium giebt mit dem beigemengten Eisenoxydsulphat einen schön blauen Niederschlag von Berlinerblau, in Folge dessen sich das Negativ deutlich und stark bläut. Anders verhält es sich, wenn man das Negativ mit einem Gemisch der Lösungen von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz übergiesst. Zwar bläut sich auch jetzt noch das Negativ, obwohl schwächer als im vorigen Falle, aber die Bläung geschieht nicht in Folge der Bildung von Ferrocyankalium, denn letzteres entsteht jetzt nicht, weil die Wechselwirkung von Eisenchlorid und Silber mit grösserer Leichtigkeit vor sich geht, als die des rothen Blutlaugensalzes mit letzterem, und die dadurch bedingte Bildung von Eisenchlorür (neben Chlorsilber) im Vereine mit dem rothen Blutlaugensalze die Ursache der Entstehung von Turnbull's Blau ist. Die Angabe Gaudin's (a. a. O.), dass Silbernegative von dieser Lösung nicht geblänt werden, ist nach den Versuchen von Toth und dem Vf. irrthümlich; nach Gaudin bläuen sich nur platinirte Negative, nicht aber gewöhnliche, was eben unrichtig ist. Richtig ist es, dass auch ein platinirtes Bild in dem Gemische von Eisenchlorid und Ferridcyankalium rasch blau wird. Vf. und Toth wiesen auch nach, dass dies selbst nach der vollständigen Umwandlung alles Silbers in Platin eintritt. Es wurde ein Negativ mit Platinchlorid behandelt, dann das entstandene Chlorsilber ausfixirt, dann wieder ins Platinbad gebracht und so die Operation dreimal wiederholt, um alles Silber zu entfernen; das reine Platinbild wird gleichfalls rasch blau. Wenn die Blei- und Uranverstärkung nach bestimmten chemischen Gesetzen vor sich gehen, so ist auch klar, dass sie sich nicht bis zu jedem beliebigen Dichtegrad fortsetzen lassen; jedoch vermag das Silber sehr viel Uran- oder Bleiferrocyanid niederzuschlagen. 2 Atome Silber fällen 3 Atome Blei oder Uran (als Ferrocyanide) oder was dasselbe ist: 2 Aequivalente Silber schlagen 6 Aequivalente Blei oder Uran nieder. Bedenkt man, dass 4 Atome Silber erst 1 Atom Platin (aus Platinchlorid) und 3 At. Silber nur 1 Atom Gold fällen und dass 1 Atom Silber nothwendig ist, um aus Quecksilberchlorid 1 Molekül unlösliches Quecksilberchlorür zu bilden, so erscheint die Anwendung der Verstärkung mit Blutlaugensalz auch von theoretischem Standpunkte aus als die rationellste. (Phot. Corresp. 13. 26.)

Behnisch, Ueber *Imprägniren von Holz.* (Verhandl. des Gew.-Ver. zu Görlitz; D. Ind.-Z. 1876. 221.)

Ueber die thermische Bildung der beiden isomeren Propylaldehyde,

von

BERTHELOT.

J. PIERRE übergab dem Vf. eine Probe von normalem Propylaldehyd, der zwischen 47 und 47,5° siedete und alle Zeichen der Reinheit besass. Hiermit stellte Vf. Versuche über die thermische Bildung dieses Aldehydes an und verglich denselben mit seinem Isomeren.

Die thermische Bildung eines normalen Aldehydes ist vollständig bestimmt, wenn man die bei seinem Uebergange in die entsprechende Säure entwickelte Wärmemenge kennt, wie dies Vf. für den Aethylaldehyd dargethan hat. In der vorliegenden Untersuchung will Vf. in gleicher Weise verfahren, hat aber die Einwirkung des übermangansauren Kaliums auf Orthopropylaldehyd nicht länger als 4—5 Minuten ausgedehnt, um einer weitergehenden Oxydation, welche sehr leicht eintritt, vorzubeugen. Unter diesen Bedingungen entsteht fast genau die theoretische Menge Säure. 58 Grm. Orthopropylaldehyd absorbiren 16,12 u. 16,85 Grm. Sauerstoff, d. i. O_2 für $C_6H_6O_2$. Es wurde nach Ausführung aller Rechnung gefunden:

$C_6H_6O_2$ gelöst + O_2 Gas = $C_6H_6O_4$ gelöst, bei 23°, entw. im Mittel . +70,3
$C_6H_6O_2$ rein + 840 H_2O_2 bei 23° entwickelt . . . . . + 4,0

Nimmt man an, dass $C_6H_6O_4$ flüssig + Wasser entwickelt + 0,5, so findet man für

$C_6H_6O_2$ rein + O_2 = $C_6H_6O_4$ rein, entw. . . . . +74,2

eine Zahl, welche von + 70,1 (Umwandlung des Aethylaldehydes in Essigsäure) nicht sehr abweicht.

Dieselben oder fast dieselben Zahlen sind auch für die Umwandlung des gasförmigen Aldehydes in gasförmige Säure anwendbar. Sie übersteigen fast um $^1/_4$ die Verbrennungswärme des Wasserstoffes $H_2 + O_2 = H_2O_2$ Gas . . . +59. Nimmt man an, dass die Verbrennungswärme von 1 Grm. Propionsäure = 4690 Cal. ist (FAVRE und SILBERMANN), so findet man für die von $C_6H_6O_4$ = 74 Grm. den Werth 345,6 Cal. Hieraus folgt für die Verbrennungswärme des Orthopropylaldehydes $C_6H_6O_2$ = 58 Grm. 419,6 oder rund 420 Cal. Für die Bildung aus den Elementen hat man

C_6 (Diamant) + H_6 Gas + O_2 = $C_6H_6O_2$ flüssig entw. . . . . +69 Cal.

Von Orthopropylalkohol ausgehend:

$C_6H_8O_2 + O_2 = C_6H_6O_2 + H_2O_2$ . . . . . +56

und vom Propylen ausgehend:

C_6H_6 Gas + O_2 = $C_6H_6O_2$ flüss. + 72,5 . . . Gas . . . . . +66 (ungef.)

Werthe, welche nicht viel von den für die Bildung des Wassers aus Wasserstoff geltenden abweichen.

Die Annäherung der Werthe für die Bildungswärme des Orthopropylaldehydes und des Isopropylaldehydes (Aceton) findet sich wieder zwischen den Verbrennungswärmen und den Bildungswärmen der beiden Aldehyde. Denn die Verbrennungswärme des Acetons wurde gleich + 424 Cal. für $C_6H_6O_2$ gefunden, statt + 420; die durch Vereinigung der Elemente des Acetons $C_6 + H_6 + O_2$ auftretende Wärmeentwickelung ist +65, statt 69. Aus diesen Zahlen folgt, dass die Umwandlung eines primären und normalen Aldehyds in einen secundären isomeren nur von einer sehr geringen Wärmeentwickelung begleitet ist. Vf. war schon durch andere, von den oben stehenden unabhängige Beobachtungen in Bezug auf die beiden Propylalkohole zu denselben Schlussfolgerungen gelangt. Hieraus folgt, dass die Umwand-

lung eines jeden dieser Alkohole in den entsprechenden Aldehyd fast die gleiche Wärmemenge entwickelt. Dieses Resultat steht übrigens im Einklange mit dem, was der Versuch für die Umwandlung der beiden Alkohole in die entsprechenden Propylschwefelsäuren ergeben hat. Vf. erinnert ferner daran, dass die Chlorüre u. Bromüre der drei isomeren Valeriansäuren und der beiden Buttersäuren, sowie auch die gelösten Salze dieser Säuren bei ihrer Entstehung fast die gleiche Menge Wärme entwickeln, wie aus den Untersuchungen, die er mit LOUGUININE gemeinschaftlich ausgeführt hat, hervorgeht. Das Gleiche ist der Fall für die Bildung der gelösten Aethylsulphate und Isäthionate. Wenn man hierzu erwägt, dass die beiden isomeren Säuren, Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure, aus Aethylalkohol entstehen und dabei fast dieselbe Wärmemenge geben, so wird man durch das analoge Verhalten so verschiedenartiger Körper zu folgendem allgemeinen Resultate geführt:

Die isomeren Körper von gleicher chemischer Function geben bei der Entstehung aus ihren Elementen fast die gleiche Wärmetönung, und dieselbe Analogie besteht bei der Bildung ihrer isomeren Derivate.

Man begreift dieses Verhalten, wenn man bedenkt, dass der Unterschied in dem besonderen Arrangement solcher Körper zu gering ist, um auf die Summe der zu ihrer Entstehung nöthigen molecularen Arbeiten einen wesentlichen Einfluss auszuüben.

Für den Uebergang einer Substanz in eine polymere Verbindung dagegen gilt dies nicht. Denn ein solcher Uebergang, welcher wie eine wahre chemische Verbindung aufgefasst werden muss, ist in den meisten Fällen von einer Wärmeentwickelung begleitet. Es würde jedenfalls bei den isomeren Umwandlungen auch Wärmeentwickelung Statt finden, wenn dadurch ein beständigerer, weniger flüchtiger Körper von verschiedenartiger chemischer Function entstünde, wie z. B. wenn Essigäther in Buttersäure überginge. (C. r. 83. 413.)

Thermische Untersuchungen über die hydroschweflige Säure,

von

BERTHELOT.

Durch die Entdeckung der hydroschwefligen Säure von SCHÜTZENBERGER ist eine Lücke in der Oxydationsreihe des Schwefels ausgefüllt und die erste und niedrigste Oxydationsstufe dieses Elementes bekannt geworden:

SO,HO	hydroschweflige Säure
SO_2	schweflige Säure,
SO_3,HO	Schwefelsäure.

Vf. hat einige Versuche über die Wärmetönung bei der Bildung dieser Säure ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Wärme gemessen, welche entwickelt wird, wenn man Sauerstoff durch eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium u. Zink absorbiren lässt. Man arbeitete mit 650 C.-C. einer Flüssigkeit, welche im Stande war, ihr 6 faches Volum Sauerstoff aufzunehmen. Dieselbe war in einem Ballon enthalten, welcher als Calorimeter diente. Man leitete einen Strom von reinem Sauerstoffe hinein und bestimmte das Gewicht des absorbirten Gases durch aufeinander folgende Wägungen, bis etwa die Hälfte derjenigen Menge aufgenommen war, durch welche die Flüssigkeit gesättigt worden wäre. Die in dem Moment der Absorption selbst entwickelte Wärme überstieg nicht die Hälfte oder den dritten Theil der Gesammtwärme. Der Rest entwickelte sich während der 10 oder 12 folgenden Min., gleich als wenn sich nach einander zwei Verbindungen bildeten.

Bei drei verschiedenen Versuchen mit derselben Lösung (welche fähig war 4,400 Grm. Sauerstoff zu absorbiren) wurden folgende Zahlen gefunden:

	Sauerstoff absorbirt	Wärme entwickelt und auf 8 Grm. Sauerstoff bezogen.
Erster Theil	0,753 Grm.	+34,00°
Zweiter Theil	0,769 „	+34,01
Dritter Theil	0,859 „	+33,82
	2,381 Grm.	+33,94°

Diese Zahlen entsprechen der Umwandlung des hydroschwefligsauren Natriums und Zinks in die entsprechenden Sulphite. Um zur hydroschwefligen Säure selbst zu kommen, müsste man die Differenz zwischen den Neutralisationswärmen der hydroschwefligen und schwefligen Säure durch Natron und Zinkoxyd kennen. Diese Zahlen sind unbekannt. Indess kann man die Differenz, um die es sich handelt, als zwischen 0 und 3 Cal. liegend annehmen. Die Transformationswärme der gelösten hydroschwefligen Säure in verdünnte schweflige Säure

$$SO,HO \text{ gelöst} + O \text{ Gas} = SO_2 \text{ gelöst}$$

ist demnach gleich $+34-\alpha$, wo α zwischen 0 und 3 liegt. Diese Wärmemenge ist fast gleich der bei der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure auftretenden:

$$SO_2 \text{ gelöst} + O \text{ Gas} = SO_3,HO \text{ verdünnt} \quad . \; . \; . \quad +32,15^*$$

Es findet hiernach eine annähernde Proportionalität zwischen den Mengen der entwickelten Wärme und des fixirten Sauerstoffes Statt, was auch schon für manche andere Reaction beobachtet worden ist. Diese Proportionalität erstreckt sich nicht bis zur ersten Oxydationsstufe des Schwefels

$$S + O + \text{Wasser} = SO,HO \text{ verdünnt entw.} \quad . \; . \quad +8,7-\alpha,$$

d. h. den vierten Theil der obigen Wärmemenge, wenn man annimmt, dass $S + O_2 = SO_2$ Gas + 38,8 entwickelt (als Mittelwerth aus den Beobachtungen von Dulong, Hess, Andrews, Favre und Silbermann). Allein diese letztere Zahl verlangt noch eine Verification, da die genannten Beobachtungen sehr auseinander gehen (zwischen 35,6 und 41,6). Indess können die extremen Werthe doch die bei der Bildung der hydroschwefligen Säure auftretende Wärmetönung nicht über $+10,5-\alpha$ und nicht unter $+5,5-\alpha$ bringen.

Vernachlässigt man der Einfachheit wegen α, so hat man schliesslich

$$\left.\begin{array}{l} S + O + \text{Wasser} = SO,HO \text{ verdünnt} \quad . \; . \; . \quad 8,7 \\ S + O_2 + \text{Wasser} = SO_2 \text{ gelöst} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 42,6 \end{array}\right\} 34$$

$$S + O_3 + \text{Wasser} = SO_3,HO \text{ verdünnt} \quad . \; . \; . \quad 47,7 \Big\} 32.$$

Die Entstehung des ersten Gliedes in dieser Reihe entspricht also einer ganz besonderen Arbeit, wie dies in vielen Fällen geschieht, wo sich 2 Elemente in multiplen Verhältnissen verbinden. Man hat ferner:

$S + H + O_2 + \text{Wasser}$	= SO,HO verdünnt	+43,2
$S + HO_2$	= SO,HO verdünnt	+19,5
$SO_2 + H + \text{Wasser}$	= SO,HO verdünnt	+ 0,6
HS gelöst + O_2	= SO,HO verdünnt	+38,6.

*Diese Zahl ist auf Grund folgender Versuche berechnet:

SO_2 gelöst + Cl Gas = SO_3HO gelöst + HCl verdünnt entw.	+36,95 (Thomsen)
H + Cl Gas = HCl verdünnt	+39,3 (Thomsen)
H + O = HO flüssig	+34,5 (verschied. Autoren).

Die Spaltung der hydroschwefligen Säure in Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff würde geben:

$$2(SO,HO) \text{ verdünnt} = SO_3,HO \text{ verdünnt} + HS \text{ gelöst} \quad +27{,}4.$$

Die schnelle Abscheidung von Schwefelzink aus Lösungen von hydroschwefligsaurem Zink scheint eine Folge dieser letzteren Reaction zu sein. Die Umwandlung der hydroschwefligen Säure in unterschweflige Säure giebt:

$$2(SO,HO) \text{ verdünnt} = S_2O_2,HO \text{ verdünnt entw.} \quad +20{,}6,$$

eine Zahl, aus welcher sich erklärt, dass die Stabilität der Hyposulphite grösser ist, nach der Regel. Chemische Verbindungen sind, alles Uebrige gleich gesetzt, um so beständiger, je mehr Energie sie bei ihrer Bildung verloren haben. (C. r. **83**. 416.)

Kleine Mittheilungen.

Bemerkungen über Citronensäure; von R. Warington. Fast alle in England dargestellte Citronensäure wird aus eingekochtem süditalienischem Limonensafte, ein wenig auch aus Bergamotsaft gewonnen; nur sehr geringe Mengen concentrirten Saftes von Citrus Lima Macfadyen, einer Varietät der Limone, welche von den Inseln Dominica und Montserrat in den kleinen Antillen ausgeführt werden, dienen endlich noch der englischen Industrie. In Italien verwendet man nur die unverkäuflichen, von selbst abgefallenen oder sonst beschädigten und unansehnlichen Früchte der Limonengärten zur Darstellung von ätherischem Oele* und Saft, hauptsächlich vom November an, in welchem Monate der Säuregehalt der Limonen am beträchtlichsten ist; 13000 Stück derselben geben dann 108 Gallonen Saft** und letzterer enthält 9 Unzen ($=9\times28{,}349=255$ Grm.) Citronensäure $C_6H_8O_7 + OH_2$ in 1 Gallon. Wird 1 Gallon Limonensaft zu 4679 Grm. (1,030 spec. Gew.) angenommen, so entsprechen obige Zahlen dem Procentgehalte 5,19 an krystallisirter Citronensäure. Der Saft von Früchten gleicher Herkunft enthält jedoch im April nur noch 3,46 p. c. Säure, so dass bei gutem sicilianischen und neapolitanischen Safte Schwankungen von 9,33 bis 8,31 Unzen per Gallon vorkommen. In England gepresster Limonensaft zeigt 1,033 bis 1,040 spec. Gew. und bis 10 p. c. Säure***, was begreiflich erscheint, weil dorthin nur die besten Früchte ausgeführt werden (und dieselben ja wohl noch einen Theil des Wassers verlieren). Der zur Säurefabrication bestimmte Saft wird in Italien in Kupferkesseln über offenem Feuer auf $^1/_9$ oder $^1/_{10}$ eingekocht, was einem spec. Gew. von ungefähr 1,024 entspricht und mit 60° eines mangelhaften, dort immer noch üblichen „Citrometers" übereinkommt. Als dieses Instrument noch maassgebend war, lag es nahe, das spec. Gew. des Saftes durch Zusatz von Bergamotsaft, der schwerer aber säurearmer ist, oder einfach durch Seewasser zu erhöhen. Gegenwärtig aber wird der concentrirte, syrupdicke und dunkelbraune Limonensaft von der Industrie nach seinem Säuregehalte gekauft. Man verdünnt 50 C.-C. desselben zu 500 C.-C., nimmt davon 30 C.-C., setzt eine zur Sättigung unzureichende Menge Normalalkali zu, kocht auf und führt nach dem Erkalten die Sättigung zu Ende. Da der Farbenübergang des Lackmuspapieres beim Titriren der Citronensäure überhaupt, namentlich aber bei dem dunkelbraunen eingekochten Limonensafte nicht sehr scharf ist, so lässt dieses Verfahren trotz aller auf die Herstellung empfindlichen Lackmuspapieres verwendeten Sorgfalt doch an Genauigkeit etwas zu wünschen übrig. Wenn der Saft in der Praxis 66,87 Unzen Säure in 1 Gallon, also etwa $^1/_8$ seines Gewichts enthält, so gilt er für gut; während der Gehalt früher gewöhnlich 72 Unzen erreichte, bleibt er jetzt oft unter 62, vermuthlich, weil er weniger eingekocht wird.† Der Saft der Bergamoten giebt nicht über 51 Unzen per Gallon, also nur etwa 20 p. c. Säure im concentrirten Safte. Sehr sauer ist die schon genannte westindische Varietät (the lime) der Limone, deren nicht eingekochter Saft bis 9 p. c. Säure giebt; ebenso gut erwies sich eine Sendung von den Sandwich-Inseln. Im Limonensafte kommt neben freier Säure auch eine nicht ganz unerhebliche Menge Citronensäuresalze des Alkalien und Erden vor, wie sich leicht darthun lässt, wenn man den genau titrirten Saft eindampft, den Rückstand glüht, mit Wasser aufnimmt und mit Schwefelsäure titrirt. Der Verbrauch von Schwefelsäure erweist sich grösser als das Aequivalent der durch die voraus-

---

* Vgl. in dieser Hinsicht die auf eigener Anschauung beruhende Darstellung in Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, London 1874. 106. 109.

** 1 Gallon = 4,543 Liter, 108 Gallons = 490 Liter oder 505 Kilogrm., wenn das spec. Gew. des Saftes = 1,030; 2772 Limonen liefern demnach 100 Kilogrm. Saft.

*** Pharmacographia 104.

† Da Anfangs von 9 Unzen Säure per Gallon die Rede war und der Saft auf $^1/_2$ eingekocht werden soll, so müsste man einen weit höheren Gehalt erwarten; vermuthlich geht die Concentration in Wirklichkeit lange nicht so weit.

gegangenen Versuche gefundenen Citronensäure; die Differenz entspricht der in Form von Citraten im Safte gebundenen Citronensäure. In selbst gepresstem Limonensafte fanden sich 2,25 Unzen gebundener Säure per Gallon, entsprechend 3,17 Thln. neben 96,83 Thln. freier Säuren. Aber in süditalienischem Limonensafte kommen etwa 7 bis 9 Theile. gebundener Säure neben 93 bis 91 Thln. freier Säure vor; in der That beläuft sich die gebundene Säure des eingekochten sicilianischen Saftes regelmässig auf 7 bis 8 Unzen (Unze = 28,349 Grm.). Dieser merkwürdige Unterschied zwischen Früchten von gleicher Herkunft erklärt sich auch wohl aus dem Umstande, dass die besten Früchte zur Ausfuhr gelangen, und an Ort und Stelle der Saft nur aus dem Abfalle gepresst wird Auch geht, wie durch einen besonderen Versuch im Laboratorium bewiesen wurde, während des Aufkochens ein wenig freie Säure, nicht aber gebundene verloren; andererseits mag allerdings auch das Verhältniss der gebundenen zur freien Säure dadurch verändert werden, dass sich bei langer Lagerung des Saftes Calciumcitrat als mehr oder weniger reichlicher Absatz bildet. Auch der conc. Bergamotsaft enthält per Gallon im Mittel 7,6 Unzen (= 216 Grm.) Citronensäure in gebundener Form, was aber hier eine sehr beträchtliche Menge darstellt, weil die freie Säure nicht über 13 Unz. (= 368,5 Grm.) beträgt. Mit dem Bergamotsaft stimmt der schon erwähnte Saft aus Westindien und von den Sandwichinseln hinsichtlich des Gehaltes an gebundener Säure überein. Vf. bestimmt die Gesammtmenge der Citronensäure, indem er den genau neutralisirten Saft mit einem Ueberschusse von Chlorcalcium kurze Zeit kocht, den Niederschlag auswäscht, das Filtrat, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Ammoniak eindampft, und den nachträglichen Niederschlag dem ersten beifügt. Sämmtliches Calciumsalz wird hierauf verbrannt, die Asche mit Salzsäure titrirt und diese auf Citronensäure berechnet.* Die so gefundene Menge derselben stellt sich etwas geringer heraus als die Summe der durch directes Titriren des Saftes und durch darauf folgendes Titriren der Asche bestimmten Mengen freier und gebundener Citronensäure. Der Unterschied ist nämlich auf Rechnung anderer organischer Säuren zu setzen, welche ebenfalls in den Limonen und verwandten Früchten auftreten und nicht als unlösliche Salze mit dem Calciumcitrat zugleich niedergeschlagen werden. Als auffallende Thatsache ergiebt sich nun, dass diese organischen Säuren, welche die Citronensäure in den Aurantiaceenfrüchten begleiten, nur in geringer Menge im Safte der besten Früchte vorkommen, sich nämlich nur etwa auf 1 bis 3 Thle. belaufen, die Gesammtmenge der Säuren = 100 gesetzt.

Aber im Safte der schlechten, zur Fabrication der Citronensäure dienenden Limonen und der Bergamoten, wie auch in dem Safte aus Westindien und von den Sandwichinseln, fallen von 100 Thln. der Gesammtsäuremenge nicht weniger als 5 – 11 Thle. auf die Begleiter der Citronensäure. Der eingekochte Saft bietet ungefähr dasselbe relative Verhältniss zwischen letzterer und den anderen Säuren dar, wie der ursprüngliche; demnach sind also die Begleiter der Citronensäure der Hauptsache nach nicht flüchtige Säuren. Doch lehrte der directe Versuch, dass aus conc. sicilianischem Limonensafte, welcher nach Verdünnung mit Wasser wiederholter Destillation unterworfen wurde, etwas Ameisensäure, Essigsäure und vermuthlich auch Phosphorsäure zu gewinnen war.

Es ist bemerkenswerth, dass Limonensaft, besonders eingekochter, durch kohlensauren Kalk nicht neutralisirt werden kann, und zwar gelingt dieses noch weniger bei langem Sieden als in der Kälte, weil in letzterem Falle die Kohlensäure etwas Calciumcarbonat in Lösung zu bringen vermag und dasselbe in dieser Form begreiflich wirksamer sein muss. Der Saft guter in England eingeführter Limonen hingegen lässt sich in der Kälte, nicht bei Siedehitze, durch Kalkstein oder Kreide neutralisiren und die Lösung bleibt auch nach dem Aufkochen neutral. Diese Erscheinungen sind zum Theil auf einen Gehalt an Phosphorsäure zurückzuführen; der directe Versuch zeigt, dass eine Lösung von Citronensäure, welche durch Calciumhydrat leicht zu neutralisiren ist, ungeachtet alles Ueberschusses an Calciumcarbonat sauer bleibt, wenn Phosphorsäure zugesetzt wird. Ebenso wirkt Aepfelsäure und wie es scheint Aconitsäure, welche letztere hauptsächlich jene Eigenschaft des Limonensaftes, sich durch Calciumcarbonat nicht neutralisiren zu lassen, bedingen dürfte. Es bleibt noch zu beweisen übrig, dass Aconitsäure in den Limonen wirklich vorhanden ist; sehr wahrscheinlich bildet sich etwas derselben beim Einkochen des Saftes auf Kosten der Citronensäure:

$$\underset{\text{Citronens.}}{C_6H_8O_7} = \underset{\text{Aconitsäure.}}{OH_2.C_6H_6O_6}$$

Seit Langem kommt von Zeit zu Zeit auch etwas Calciumcitrat für die Fabrication der Citronensäure in den Handel; dasselbe enthält nicht nur den Ueberschuss des zur Sättigung gebrauchten Kalkes, Calciumcarbonates oder Dolomites, sondern auch Carbonat, das aus Nitrat entstanden sein mag, da letzteres bei Aufbewahrung in feuchtem Zustande rasch in Carbonat übergeht. Käufliches Calciumcitrat analysirt man alkalimetrisch; zuerst wird durch Salzsäure etwa vorhandenes Calciumcarbonat oder Kalkhydrat bestimmt, hierauf z. B. 2 Grm. der Waare eingeäschert, die Asche mit Normalsalzsäure titrirt und daraus die entsprechende Gesammtmenge der Citronensäure berechnet. Zieht man davon diejenige Menge ab, welche sich aus der zur anfänglichen Neutralisirung ver-

---

* Fleischer's Methode vermittels Bleiacetat, Archiv der Pharmacie 205 (1874) 101, dürfte wohl zur Bestimmung der Citronensäure den Vorzug verdienen.

brauchten Salzsäure ergeben müsste, so erhält man den Betrag der im käuflichen Citrate vorhandenen Citronensäure. Hierbei werden allerdings andere Säuren, welche die Citronensäure begleiten könnten, der letzteren zugerechnet; will man genauer verfahren, so müsste das Calciumcitrat in verdünnter Salzsäure gelöst, neutralisirt und mit Chlorcalcium u. Ammoniak wieder gefällt werden. Wäre Magnesiumcitrat vorhanden, wie es nicht selten der Fall ist, da in Sicilien auch wohl aus Dolomit gebrannter Kalk verwendet wird, so müsste die Waare durch Kochen mit Natriumcarbonat zerlegt und dann erst mit Chlorcalcium gefällt werden. Reines käufliches Calciumcitrat enthält 72 p. c. Säure; die Formel des bei 100° getrockneten Salzes $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + OH_2$, wie es nach des Vf's. Versuchen anzunehmen ist, verlangt 73,2 p. c. Säure. Mit reinen Substanzen dargestelltes krystallinisches Calciumcitrat löst sich bei 14° in 1180 Thln. Wasser auf, erfordert aber bei Siedehitze 1730 Thle. zur Lösung. Anders verhält sich das aus dem Limonensafte gefällte amorphe Salz, indem es sich bei 18° schon in 707, bei 90 bis 100° in 1123 Thln. Wasser löslich zeigte.

In den obigen Angaben ist für die lufttrockne Säure die Formel $C_6H_8O_7 + OH_2$ angenommen, welche 8,57 p. c. Wasser erheischt. 17 Bestimmungen, welche im Laufe einiger Jahre mit sehr verschiedenen Proben Citronensäure ausgeführt wurden, ergaben im Mittel 8,72 p. c. Wasser. Es versteht sich, dass bei dieser Arbeit die Citronensäure Anfangs nur bei 60° getrocknet wurde, um die Schmelzung zu vermeiden; lässt man diese auch nur im Wasserbade eintreten, so entweicht das Wasser äusserst langsam und die Säure färbt sich bräunlich. Das Krystallwasser geht auch in der Regel weg, wenn die gepulverte Säure eine Woche über Schwefelsäure steht, bisweilen aber tritt dieses durchaus nicht ein. Bei der Verdünnung conc. wässeriger Citronensäurelösung mit Wasser erfolgt Zusammenziehung, doch ohne Temperaturerhöhung. 500 Volumina einer Lösung von 1,2709 spec. Gew. erforderten 503,6 Vol. Wasser, um auf 1000 Vol. gebracht zu werden, und 250 Vol. derselben Säurelösung gaben 1000 Vol., erst nachdem 753,25 Vol. Wasser zugesetzt worden waren. (N. Rep. Pharm. **25**. 69.)

Technische Notizen.

Ueber ein neues Präparat aus Schiessbaumwolle und Campher. In Amerika wird zu Newark (New-Jersey) ein neues eigenthümliches Product fabricirt, dessen Darstellung bereits zu einer Explosion Veranlassung gegeben hat. Dasselbe, unter dem Namen Celluloid bekannt, besteht aus einem Gemenge von Schiessbaumwolle und Campher, welches in comprimirtem und getrocknetem Zustande hart, elastisch und politurfähig und dann dem Elfenbeine sehr ähnlich ist. Es ist ausserordentlich leicht entzündlich und brennt viel lebhafter und mit mehr Flamme als Siegellack. Man hat mit einigem Erfolge versucht, Schmucksachen daraus herzustellen, doch ist leicht einzusehen, dass der Gebrauch derselben sehr gefährlich ist. (Bull. Soc. d'Enc. [3] **3**. 207.)

Herstellung von Metalllegirungen, von Parkes. (Franz. Patent.) Das Patent erstreckt sich hauptsächlich auf eine Legirung von Kupfer und Mangan, welche dem Silber nahe kommt. Zur Herstellung derselben, welche bereits als engl. Patent S. 208 erwähnt ist, verfährt man folgendermaassen. Man mischt Kupferoxyd und Braunstein mit kohlenstoffhaltigen klebrigen Substanzen, z. B. Theer, Gummilösung etc., trocknet die Mischung und glüht dieselbe, ohne zu schmelzen. Die Verhältnisse sind 50 CuO, 35 MnO, 15 C und $2^1/_2$—10 Theer oder Gummi. Um eine mehr hämmerbare Mischung zu erhalten, setzt man noch 10—15 p. c. Zink oder andere Metalle hinzu u. schmilzt unter einer Kohlendecke. Folgende sind die Verhältnisse für eine derartige Lieferung: $59^1/_2$—64 Kupfermangan (mit 32 p. c. Mangangehalt), 5—10 Nickel, $10^1/_2$—$20^1/_2$ Kupfer, $20^1/_2$—10 Zink. Man erhält eine walzbare, in Rothglühhitze leicht zu verarbeitende silberähnliche Legirung durch Schmelzen des genannten Kupfermangans mit 20—35 p. c. Zink. Folgende Legirungen werden besonders empfohlen:

Mangan	25,50	13,0	22,25	5	—
Kupfer	54,50	55,5	52,25	45—50	55
Zink	20,0	31,5	25,50	40—35	30
Nickel	—	—	—	10	15

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 282.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 37. **Chemisches** 13. September 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

N. Netschaeff, *Stöchiometrische Betrachtungen.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1029.)

A. Potilizin, Untersuchungen über die *Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorverbindungen der Elemente 1., 2., 3., 4., und 8. Gruppe des natürlichen Systemes von* Mendelejeff. Die Operation fand in zugeschmolzenen Glasröhren, aus denen die Luft vorläufig ausgetrieben war und die auf einem Gasofen, in allen Fällen, annähernd bis zu derselben Temperatur (Schmelzp. des Zn) erwärmt wurden, Statt. Auf diese Weise hat es sich erwiesen (1. Gesetz), dass die Procente des durch Brom verdrängten Chlors, welche beide in Molekülverhältnissen genommen wurden, bei allen Elementen ein u. derselben Gruppe, den Atomgewichten direct proportional sind. So werden aus NaCl = 7,16 p. c. (durchschnittlich); aus KCl = 12,54 und aus AgCl = 33,34 p. c. Cl durch Br verdrängt. Diese Zahlen entsprechen den Atomgewichten genannter Metalle. Dasselbe wird an den Elementen 2. Gruppe wahrgenommen: aus $CaCl_2$ sind 3,2 p. c. verdrängt worden, aus $SrCl_2$ —6,64; aus $BaCl_2$—9,86 p. c.; aus $HgCl_2$—15,16 p. c.; aus $PbCl_2$ 15,64. — Aus der dritten Gruppe wurde nur mit $BiCl_3$, aus der 4. mit $SnCl_4$ und aus der 8. mit Fe_2Cl_6 operirt, wobei 6,12 p. c., 1,88 p. c. und 1,0 p. c. verdrängt wurde. Diese Procente sind beständig für eine gegebene Temperatur und, innerhalb einer gewissen Grenze, unabhängig von der Dauer des Versuches, d. h. es werden dieselben Resultate erhalten, möge der Versuch 2 oder 3 Stunden dauern. In allen Versuchen wurde Br mittels des Silbersalzes so bestimmt, dass die Quantität der als Silberverbindung gefällten Haloide für 100 angenommen wurde, weshalb die gefundenen Zahlen auf die Aequivalente bezogen werden müssen. Berechnet man nun nach dem ersten Gesetze, von den Verdrängungsprocenten eines einwerthigen Elementes, z. B. des Na, ausgehend, die Verdrängungsprocente für die Aequivalente der Elemente anderer Gruppen, so werden die Zahlen um das so Vielfache grösser, als die auf experimentalem Wege erlangten, um das wie Vielfache das Aequivalent eines gegebenen Elementes geringer, als sein Atomgewicht ist, erhalten. Dividirt man diese Zahlen durch die auf experimentalem Wege erhaltenen, so gelangt man zu Quotienten, welche die Valenz der Elemente ausdrücken. So z. B. lässt sich das Verdrängungsprocent für Ca, wenn man sein Aequivalent 20 als ein univalentes Element betrachtet, nach der ersten Regel auf 6,21, d. h. beinahe zwei Mal so gross, als das entsprechende experimentale Procent 3,2 (6,21 : 3,2 = 1,9) berechnen. Ebenso können die Verdrängungsprocente für Aequivalente der anderen Elemente der 2. Gruppe berechnet werden:

Ca	Sr	Ba	Hg	Pb
6,21	13,54	21,3	31,13	32,22.

Dividirt man dieselben durch die entsprechenden experimentalen Procente, so erhält man folgende: 1,9, 2,03, 2,15, 2,05, 2,06 sich der Zahl 2, welche die Werthigkeit dieser Elemente ausdrückt, nähernde Quotienten. Dasselbe wird an den Elementen anderer Gruppen wahrgenommen:

	Bi^{III}	Sn^{IV}	Fe_2^{IV}
Berechnete Procente	20,5	8,74	5,87
Quotienten	3,35	4,6	5,87

Die letzte Zahlenreihe repräsentirt annähernd die Valenzen besagter Elemente. Um die auf experimentalem Wege für die Aequivalente erhaltenen Verdrängungsprocente auf die Atomgewichte zu beziehen, braucht man nur dieselben mit den entsprechenden Valenzexponenten oder, was dasselbe ist, mit den Verhältnissen der Atomgewichte zu den Aequivalenten zu multipliciren. Für die Elemente der 1. Gruppe bleiben auf diese Weise dieselben Zahlen, für die der 2. werden doppelt so grosse als die gefundenen erhalten; für die der 3. dreifach etc. Die so erhaltenen Zahlenwerthe drücken die Mengen des durch Br aus dem Molekül einer gegebenen Chlorverbindung verdrängten Chlors aus. Werden dieselben mit einander verglichen, so gelangt man zu der Einsicht, dass sie bei den Elementen vom gleichen Atomgewichte in horizontalen Reihen um gekehrt proportional den Valenzen derselben sind. Mit anderen Worten: es nähern sich die durch Multiplication der auf experimentalem Wege gefundenen Verdrängungsprocente mit den Quadraten der Werthigkeiten erhaltenen Producte bei den Elementen vom gleichen Atomgewichte in horizontalen Reihen der Gleichheit. So z. B. ist dieses Product für Silber = 83; für das hypothetische Element der 2. Gruppe = $8{,}25 \times 4 = 33$; in der 4. Gruppe gelangt man beim Sn, dessen Atomgewicht nicht viel grösser ist, zu der Zahl $1{,}88 \times 16 = 30$; bei $(Fe_2) - 36$; beim K = 12,54, beim Ca = $3{,}2 \times 4 = 12{,}8$ u. s. f.

Aus den angeführten Resultaten geht also hervor, dass die durch Br aus den Chlorverbindungen verdrängten Procente Cl den Atomgewichten der Elemente innerhalb einer jeden Gruppe des natürlichen Systemes direct proportional und dass bei den Elementen horizontaler Reihen die Mengen des aus Chlorverbindungen verdrängten Chlors den Valenzen derselben umgekehrt proportional sind; oder dass die durch Multiplication der auf experimentalem Wege gefundenen Procente mit den Quadraten der Valenzen entstehenden Producte bei Elementen von gleichem Atomgewichte in horizontalen Reihen sich der Gleichheit nähern. Diese Gesetzmässigkeiten machen es möglich, aus dem bekannten Aequivalente eines Elementes sein Atomgewicht wie auch die ihm in dem natürlichen Systeme gebührende Stellung abzuleiten. Die letztere wird nämlich durch den Kreuzungspunkt der zwei diese Gesetze ausdrückenden geraden Linien bestimmt. Es sei z. B. K das Aequivalent eines Elementes, dessen Atomgewicht unbekannt; aus KCl verdrängt Br ein gewisses Procent A Chlor. Betrachtet man nun das Element als ein univalentes, so erhält man, dem ersten Gesetze zu Folge, die Procentzahl B. Der Quotient $\frac{B}{A}$ wird die Werthigkeit oder das Verhältniss des Atomgewichtes zum Aequivalenten = C repräsentiren. Das Product BC drückt das Atomgewicht aus. Potilizin beabsichtigt diese Methode zur Ermittelung von Atomgewichten der Elemente der Ceritgruppe zu verwenden (Ber. Chem. Ges. **9**. 1025)

3. Anorganische Chemie.

J. W. Thomas, Ueber *die in Cannel- u. Pechkohle eingeschlossenen Gase*. Aus Cannelkohle wurden Methan, Aethan und wahrscheinlich noch einige höhere Kohlenwasserstoffe dieser Reihe extrahirt. (Chem. N. **33**. 218.)

J. W. Mallet, Ueber *Aluminiumstickstoff durch Einwirkung von Aluminium auf Natriumcarbonat* bei erhöhter Temperatur. Vf. wollte durch diesen Versuch feststellen, ob das Aluminium, ähnlich dem Eisen, Kohlenstoff aufnehme. Das Resultat war ein negatives. Das Product bildete eine dunkelgraue gesinterte Masse, welche aus unverändertem Aluminium, etwas Kohle und kleinen Aluminiumkrystallen bestand, welche so hart waren, dass sie Quarz ritzen. Obgleich die Menge dieser Krystalle sehr gering war, konnte Vf. doch nachweisen, dass sie aus einer Stickstoffverbindung des Aluminiums von der Formel Al_3N_2 bestehen. (Chem. N. **33**. 238.)

T. Fairley, Ueber *Ueberchromsäure*. Salze dieser Säure auf directem Wege darzustellen, gelang dem Vf. nicht. Er bestimmte die Menge des Kaliumdichromates, welche zur Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasserstoffsuperoxyde erforderlich ist, und schloss daraus, dass die Formel der Ueberchromsäure $CrO_5.3H_2O$ sein muss. (Chem. N. **33**. 238.)

S. Kern, Ueber die *Einwirkung von Magnesium auf Metallsalze*. (Forts. von S. 322.) In einer gesättigten Lösung von Manganchlorür entsteht durch Einwirkung von Magnesium nach 6 oder 8 Stunden Manganoxyduloxyd, während Wasserstoff frei wird:

$$3MnCl_2 + 3Mg + 3H_2O = 3MnO + 3MgCl_2 + 3H_2.$$
$$3MnO + 3H_2O = Mn_3O_4 + 3H_2.$$

Aus einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyde wurde gelbes Uranoxyd abgeschieden, nach folgender Gleichung:

$$UO_2,2NO_3 + Mg + H_2O = UO_2.O + Mg_3NO_3 + H_2.$$

Eine Lösung von zweifach-chroms. Kalium wird durch Magnesium sehr langsam zersetzt. Die Einwirkung entspricht der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + Mg + H_2O = MgCr_2O_7 + K_2O + H_2.$$

Auf Aluminiumsalze wirkt das Magnesium nur sehr wenig ein; erst nach einigen Tagen entsteht eine ganz geringe Menge von Aluminiumhydrat, wobei langsam Wasserstoff entwickelt wird. Palladiumsalzlösungen geben eine reichliche Wasserstoffentwickelung. Dabei entsteht Palladiumoxydul und ein Theil des Palladiums scheidet sich im metallischen Zustande ab. Dieses letztere ist wasserstoffhaltig. Kupfersalze werden rasch unter Abscheidung von Kupfer und lebhafter Wasserstoffentwickelung zersetzt. Dieses Verhalten kann zum Auffinden kleiner Mengen Kupfer dienen. Eine Chlorammoniumlösung entwickelt unter Aufschäumen rasch Wasserstoff u. Ammoniak; ein Stück Magnesium von 1 Centigrm. Gewicht war nach 25 Min. vollständig aufgelöst. Die Lösung bläut rothes Lackmus. Die Reaction geht nach folgender Gleichung von Statten:

$$4NH_3HCl + 2Mg + 3H_2O = 2MgCl_2 + 3NH_2O + 5H_2 + NH_3.$$

Da aber die Verbindung NH_2O (Hydroxylamin) sehr unbeständig ist, so zersetzt sie sich sogleich wieder nach $3NH_2O = NH_3 + N_2 + 3H_2O$. Ammoniumnitrat verhält sich ebenso. Ein 2 Centigrm. schweres Stück Magnesium war in 2 Stunden aufgelöst. Die Lösung wird durch Ammoniak, welches in der gleichen Weise entsteht wie oben, stark alkalisch. (Chem. N. **33**. 236.)

S. Kern, Ueber die *Einwirkung von Sulphocyaniden auf Natriumgoldchlorid*. Auf Zusatz von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulphocyanid auf Natriumgoldchlorid, $NaAuCl_4$, entsteht ein orangerother Niederschlag, welcher sich leicht in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Diese Reaction ist zur Bestimmung des Goldes vorgeschlagen worden. Der Niederschlag ist ein Natriumgoldsulphocyanid und entsteht nach der Gleichung

$$NaAuCl_4 + 4RCyS = NaAu(CyS)_4 + 4RCl,$$

wo R ein Alkalimetall bezeichnet. Eine Lösung von $NaAu(CyS)_4$ giebt mit unterschwefligsaurem Natrium keinen Niederschlag, trübt sich mit Chlorbarium milchig und scheidet nach Zusatz von Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag ab, welcher bald schwarz wird. Eigenthümlich ist das Verhalten der Lösung zu Kalk. Wenn man eine kleine Menge des Doppelsalzes einige Zeit lang mit CaO und Wasser in einem Probirgläschen kocht, so entsteht ein blauer Niederschlag. (Chem. N. **33**. 243.)

4. Organische Chemie.

A. Fleischer, Ueber Bildung von *Azoverbindungen*. Diese bilden sich bekanntlich durch Reduction oder Oxydation von Nitro-, resp. Amidoverbindungen des Benzols:

$$2C_6H_5NO_2 + H_8 = C_6H_5N{=}C_6H_5N + 4H_2O$$
$$2C_6H_5NH_2 + O_2 = C_6H_5N{=}C_6H_5N + 2H_2O.$$

Bei diesen Reactionen wird die charakteristische Stickstoffbindung der Azoverbindungen an zwei verschiedenen Molekülen angehörigen Stickstoffatomen bewerkstelligt. Vf. hat sich die Frage gestellt, ob wohl die Azobindung an zwei demselben Moleküle angehörigen Stickstoffatomen bewirkt werden könne. Zu diesem Zwecke schienen ihm die Anilide der CO_2, CS_2 und der Oxalsäure besonders geeignet. An diesen Verbindungen, welche unzweifelhaft die Formeln

$$CO{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}, \qquad CS{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}, \qquad \begin{matrix}CONHC_6H_5\\|\\CONHC_6H_5\end{matrix}$$

haben, sollten nach des Vf's. Ansicht die nicht aromatischen Säurereste leicht wegoxydirt werden können, wodurch dann Azo-, resp. Azoxyverbindungen entständen. Bis jetzt hat Vf. nur den so leicht darstellbaren *Diphenylsulphoharnstoff* in dieser Richtung untersucht, wobei sich die Richtigkeit der Voraussetzung ergab. Dieser Körper giebt mit conc. rauchender Salpetersäure eine Verbindung von der Zusammensetzung des *Tetranitrasoxybenzols*, $C_{12}H_6(NO_2)_4N_2O$. Gegen Chromsäure u. Uebermangansäure verhält sich der Diphenylsulphoharnstoff ganz anders. — Vf. versuchte auch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Diphenylsulphoharnstoff und hoffte die eigentliche Sulphanilsäure zu erhalten nach:

$$\begin{matrix}C_6H_5HN\\C_6H_5HN\end{matrix}{>}CS + \begin{matrix}OH_2SO_3\\OH_2SO_3\end{matrix} = 2C_6H_5HN{-}SO_3H + COS + H_2O.$$

Allein der Versuch hat dies nicht bestätigt. (Ber. Chem- Ges. **9**. 992.)

G. Wyss, Einwirkung von *äthylkohlensaurem Natrium auf Chlorkohlensäureäther*. Vor

7 Jahren hat V. Meyer die Dicarbonsäure des Schwefels, resp. deren Aether $S < \overset{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$ beschrieben, welcher durch Einwirkung von Na_2S auf Chlorkohlensäureäther entsteht. Da es nicht gelingt, die analoge Sauerstoffverbindung, den Aether der Dicarbonsäure des Sauerstoffes, $O < \overset{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$, durch Einwirkung von Ag_2O auf Chlorkohlensäureäther zu erhalten, so hat G. Wyss versucht, dieselbe durch Behandlung von absolut trocknem äthylkohlens. Natrium mit Chlorkohlensäureäther zu gewinnen, indem er hoffte, die folgende Gleichung realisiren zu können:

$$NaO.COOC_2H_5 + ClCOOC_2H_5 = NaCl + O < \overset{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}.$$

Allein die Reaction verlief nicht im gewünschten Sinne; bei gelindem Erwärmen der Mischung entweicht Kohlensäure und unter Abscheidung von Kochsalz wird Kohlensäureäther gebildet, welcher durch Bestimmung des Siedepunktes u. der sonstigen Eigenschaften leicht nachgewiesen werden konnte. Die sehr glatte Reaction entspricht dem Schema:

$$NaO.COOC_2H_5 + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + \overset{COOC_2H_5}{OC_2H_5}.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 847.)

G. Schreiber, Ueber die *Einwirkung einiger Metallbasen auf Monochloressigsäure.* Folgende Basen wurden in ihrer Einwirkung auf Monochloressigsäure studirt: Lithiumoxydhydrat, Magnesiumoxyd, Bariumoxydhydrat, Strontiumoxydhydrat, Thonerdehydrat, Zinnoxydulhydrat, Zinkoxyd, Bleioxydhydrat. Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Calciumsulphhydrat. Eine vergleichende Zusammenstellung der Versuchsresultate lässt den Schluss ziehen, dass die Entstehung von Glykolsäure oder Diglykolsäure aus Monochloressigsäure abhängig ist von der Werthigkeit des in der einwirkenden Base enthaltenen Metallradicals einerseits und der Löslichkeit der betreffenden Base in Wasser andererseits, so dass die in Wasser löslichen Metallbasen von der Formel $M'(OH)$ hauptsächlich Glykolsäure, die von der Formel $M''(OH)_2$ oder $M''O$ vorwiegend Diglykolsäure bilden. Ist die Base schwer löslich oder unlöslich in Wasser, so scheint ihre Wirkung, der des Wassers gegenüber, sehr zurückzutreten, wodurch dann natürlich Glykolsäure entstehen muss. Eine Ausnahme von dieser Regel macht das Lithiumoxydhydrat, welches trotz der Einwerthigkeit des Lithiums hauptsächlich Diglykolsäure entstehen lässt. Es schliesst sich also in seiner Wirkungsweise den Erdalkalien an. Mit Ausnahme der leicht Sauerstoff abgebenden Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd und Silberoxyd, welche ausser Glykolsäure, als Oxydationsproduct derselben, noch Oxalsäure bilden, lassen alle anderen nur Glykolsäure, Diglykolsäure oder diese beiden zusammen entstehen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 436.)

C. Böttinger, Die *Condensationen der Brenztraubensäure.* Aufklärungsversuch II. a) Bildung der Brenzweinsäure und Uvinsäure; b) Bildung der Uvitinsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 836.)

Al. Naumann, Ueber *Zersetzung des Chloralhydrates durch Wärme.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 822.)

C. O. Cech, Ueber das *Trichloralcyanid.* Diese Verbindung entsteht, wenn man eine gesättigte wässrige Lösung von Chloralhydrat mit einer nur sehr geringen Menge einer conc. Lösung von Cyankalium vermischt; nach längerem Stehen beginnt sie sich dann in Form von Krystallen auszuscheiden (vgl. dagegen Wallach 1873. 179). Der Körper hat die Zusammensetzung $3(C_2HCl_3O) + HCN$ und ist durch Zusammenlagerung von 3 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure entstanden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1020.)

Barth, Ueber *Tetramethylammoniumeisencyanür.* (Wien. Sitzungsb. **72**. 424; C.-Bl. 1875. 739.)

N. Menschutkin, Ueber einige *Derivate des Succinimids.* Die Doppelverbindung $(C_4H_4O_2N)_2Hg.HgCN_2$ wurde durch Hinzusetzen einer heissen Cyanquecksilberlösung zu einer warmen concentrirten Lösung des Mercursuccinimids erhalten. Diese Verbindung krystallisirt in wasserfreien Flittern, welche unter dem Mikroskope als Rhomben und Parallelogramme erscheinen; sie ist in kaltem Wasser und in Alkohol, sogar auch in siedendem, schwer löslich. Methylsuccinimid entsteht bei der Destillation einer Lösung des sauren bernsteinsauren Methylamins, siedet bei 234° und schmilzt bei 66,5°. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu schönen, breiten Blättchen; in derselben Form scheidet es sich aus einer Lösung in Weingeist, in dem es, wie auch in Wasser, leicht löslich ist, aus. Aethylsuccinimid, das auf analoge Weise hergestellt worden ist, hat denselben Siedepunkt, wie die vorhergehende Verbindung, schmilzt bei 26° und erstarrt zu langen, lanzenförmigen Krystallen, jedoch nur nach geraumer Zeit, oft Tage lang flüssig bleibend. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Seine Reactionen erinnern vollkommen an die des Succinimids und seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_4H_4O_2(C_2H_5)N$. Beim Erwärmen

mit Kalilauge zerfällt es in Aethylamin und Bernsteinsäure; mit Barytwasser liefert es die Verbindung $[C_4H_4O_2(C_2H_5HN)O]_2Ba$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1025.)

W. Michler, Zur *Constitution der Cyansäure.* Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass der Cyansäure die Formel $NH{=}C{=}O$ zukommt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 715.)

Ad. Claus, Ueber die *Structur der Cyansäure und Cyanursäure.* Aus des Vf's. Beobachtungen ergeben sich für Cyansäure $N{\equiv}C{-}OH$ u. für Cyanursäure $COH{<}^{N-COH}_{N=COH}{>}N$ als Formeln. (Ber. Chem. Ges. **9**. 721.)

A. Fleischer, Zur Frage über die *Structur der Cyansäureverbindungen.* Die Formeln des oxysulphocarbaminsauren und des cyansauren Ammoniums sind nach der Argumentation des Vf's.: $CO{<}^{NH_2}_{SNH_4}$ resp. $O{=}C{=}NNH_4$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 988.)

M. Nencki, Zur Frage über die *Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1008.)

W. Weith, *Reactionen des Carbodiphenylimids.* Dasselbe entzieht bei der Einwirkung auf substituirte Harnstoffe und Sulphoharnstoffe diesen die Bestandtheile der Aminbasen und liefert neben Guanidinen als Reste Cyansäureäther resp. Senföle. Mit Diphenylsulphoharnstoff entsteht Phenylsenföl und Triphenylguanidin. (Hieran knüpft Vf. Betrachtungen zur Erklärung der von Hofmann entdeckten Entschwefelung der Sulphoharnstoffe durch Jod.) Mit Diparatolylsulphoharnstoff entsteht Paratolylsenföl und Diphenyltolylguanidin; mit Diphenylharnstoff Phenylcyanat und Triphenylguanidin. Hierauf folgen noch Mittheilungen über die Einwirkung von Phosphortrichlorür auf Diphenylharnstoff und von Schwefelwasserstoff auf Cyananilid. (Ber. ChemGes. **9**. 810.)

W. Weith, Notiz über *einfache Darstellung disubstituirter Harnstoffe.* Die vom Vf. angewandte Methode ist eine Modification der von Baeyer zur Darstellung des Diphenylharnstoffs angegebenen. Während Baeyer gewöhnlichen Harnstoff auf Anilin einwirken lässt, wendet Vf. den weit leichter darstellbaren Monophenylharnstoff als Ausgangsmaterial an. Derselbe liefert beim Erhitzen mit Anilin quantitativ Ammoniak und Diphenylharnstoff. Ferner giebt Monotolylharnstoff beim Erhitzen mit Paratoluidin schon bei 150—170° Ditolylharnstoff. (Ber. Chem. Ges. **9**. 820.)

E. Busse, Die *Bestandtheile des Tolubalsams.* Verf. fand darin ausser Harz sowohl neutrale Verbindungen, bestehend aus Benzoësäure- und Zimmtsäurebenzyläther, wie auch Zimmtsäure und Benzoësäure. In welcher Beziehung das Harz zu den übrigen Körpern steht, vermag Vf. bis jetzt noch nicht zu sagen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 830.)

Hlasiwetz und **Habermann,** Ueber das *Gentisin.* (Wien. Sitzungsber. **72**. 337; C.-Bl. 1875. 583.)

Rembold, Ueber einige *Abkömmlinge der Ellagsäure.* (Wien. Sitzungsber. **72**. 407; C.-Bl. 1875. 741.)

A. Krause, *Vorläufige Mittheilung.* Wird *Phenylendiamin* (Schmelzp. 140°) mit 1 Mol. salzs. Phenylendiamin einige Stunden auf 190—200° erhitzt, so bildet sich unter Austritt von Salmiak ein *blauer Farbstoff*, dessen salzsaures Salz in Wasser, mehr in Alkohol löslich ist und aus der conc. alkoholischen Lösung in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann. Phenyllendiamin mit salzs. Anilin auf gleiche Weise behandelt, lieferte einen *violetten Farbstoff.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 835.)

J. Hanimann, Ueber die Einwirkung von *Phosphortrichlorid auf Dimethylanilin.* Wenn beide Verbindungen einige Stunden auf ca. 160° erhitzt werden, so bildet sich reichlich Chlormethyl und die wässerige Lösung der Reactionsmasse liefert mit Natronlauge einen halbfesten Niederschlag, der viel Dimethylanilin enthält. Durch Kochen mit Wasser kann letzteres entfernt werden. Wird dann der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, so wird eine krystallinische, weisse Base erhalten, deren vollständige Analyse und bisherige Untersuchung zur Formel $P'''\left((C_6H_4{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3})_3\right)$ führt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf über 160° spaltet dieselbe Chlormethyl ab. Es ist zu erwarten, dass bei vollständiger Entmethylirung sich daraus das *Triamidotriphenylphosphin* bildet, aus welchem wohl Triphenylphosphin selbst sich wird darstellen lassen. Die Quantität der erhaltenen Verbindung ist übrigens nicht sehr bedeutend. Jedenfalls entstehen schon bei der Reaction des Phosphortrichlorids selbst methylärmere Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 845.)

Wilgerodt: I. Einwirkung von *α-Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung.* Hierbei entstehen: 1. *α-Dinitrophenylanilin*, $HN{<}^{C_6H_5}_{C_6H_3(NO_2)_2}$, in langen gelbrothen Nadeln krystallisirend und bei 156—157° schmelzend; 2. *α-Dinitrophenylmercaptan*, $HS{-}C_6H_3(NO_2)_2$, schwer lösliches gelbes Pulver, bei 272—280° schmelzend.

II. Einwirkung von *α-Dinitrochlorbenzol auf alkoholische Ammoniaklösung.* Hierbei entsteht *α-Dinitrophenylamin*, $H_2N{-}C_6H_3(NO_2)_2$, identisch sowohl mit dem von Clemm auf ähnliche Weise erhaltenen und dem von Gottlieb durch Nitriren von Citraconanil etc. dargestellten.

III. Einwirkung von *α-Dinitrochlorbenzol auf Paramidotoluol.* Lässt man 1 Mol. des ersteren auf 2 Mol. des letzteren in kochendem Alkohol auf einander einwirken, so scheiden sich schöne rothgelbe Krystallnadeln von *α-Dinitrophenyltoluidin (Orthoparanitrophenyl-Paramidotoluol)*, $HN<^{C_7H_7}_{C_6H_3(NO_2)_2}$, aus. Schmelzp. 137°, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sowie in conc. Schwefelsäure; der basische Charakter des Toluidins ist durch Aufnahme des Orthoparanitrophenylradicals vollständig verloren gegangen, indem die neue Verbindung unfähig ist, mit Säuren Salze zu bilden.

IV. Einwirkung des *α-Dinitrochlorbenzols auf Benzidin.* Hierbei entstehen: 1. *Monoorthoparanitrophenylbenzidin*, $C_6H_4NH_2—C_6H_4N<^{H}_{C_6H_3(NO_2)_2}$; kurze, bläulich braunrothe Nadeln; Schmelzp. 245°, lölich in warmem Eisessig, daraus beim Erkalten wieder krystallisirend, ohne basische Eigenschaften. 2. *Diorthoparanitrophenylbenzidin*,

$$C_6H_3(NO_2)_2 \atop H > C_6H_4N—C_6H_4N < {C_6H_3(NO_2)_2 \atop H};$$

gelber, pulverförmiger, bei 330° schmelzender Körper, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; nur in conc. Schwefelsäure mit schön violetter Farbe löslich. (Ber. Chem. Ges. **9**. 977.)

M. Hayduck, *Substitutionsproducte des Hydrocörulignons:* Dichloracetylhydrocörulignon, $C_{12}H_2Cl_2\{^{(OCH_3)_4}_{(OC_2H_3O)_2}$, Dichlorhydrocörulignon $C_{12}H_2Cl_2\{^{(OCH_3)_4}_{(OH)_2}$, Dichlorhydrocörulignonkalium, $C_{12}H_2Cl_2\{^{(OCH_3)_4}_{(OK)_2}$, Dichlorhydrocörulignonbarium, $C_{12}H_2Cl_2\{^{(OCH_3)_4}_{(O_2Ba)}$, Dibromacetylhydrocörulignon, $C_{12}H_2Br_2\{^{(OCH_3)_4}_{(OC_2H_3O)_2}$, Dibromhydrocörulignon, $C_{12}H_2Br_2\{^{(OCH_3)_4}_{(OH)_2}$, Tetrabromhydrocörulignon, $C_{12}Br_4\{^{(OCH_3)_4}_{(OH)_2}$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 928.)

F. Hallmann, Ueber *Diäthyl-* und *Dimethylbenzamid.* Beide Verbindungen wurden in der Erwartung dargestellt, dass man daraus durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd zu einer der Phtalsäuren werde gelangen können, in ähnlicher Weise, wie Michler der Uebergang von Dimethylanilin zur Dimethilamidobenzoësäure gelang. Chlorbenzol wirkt auf wasserfreies Dimethyl- und Diäthylamin äusserst heftig ein, es wurde daher sowohl das Chlorid als die Basen je mit dem 8fachen Volumen Aether verdünnt, die salzsauren Salze der ätherischen Lösung mit Wasser entzogen und die über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung verdunstet. Diäthylbenzamid bildet ein farbloses, bei 268—270° C. (uncorr., corr. 280—282°) siedendes Oel, das mit Wasser nicht mischbar ist; in wässeriger Salzsäure löst es sich, wird aber durch Wasserzusatz wieder gefällt. Das Dimethylbenzamid bildet starke, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzp. 41 bis 42° und dem Siedep. 255 bis 257° (uncorr.). In nicht ganz reinem Zustande einmal geschmolzen, bleibt es zuweilen wochenlang flüssig und erstarrt dann von selbst durch die ganze Masse. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt das Amid ganz glatt in salzsaures Dimethylamin und Benzoësäure. Gleiche Volume flüssigen Phosgens und Dimethylbenzamids wurden in ein Rohr eingeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen; am anderen Tage war die Mischung zu einem Kuchen harter, weisser Krystalle erstarrt. Beim Oeffnen des Rohrs entwichen Ströme reiner Kohlensäure und das Phosgen war völlig verschwunden. Die Krystalle rauchten an feuchter Luft, rochen ähnlich wie Chlorbenzoyl und zersetzten sich mit kaltem Wasser glatt in Salzsäure und Dimethylbenzamid; hiernach hat das Phosgen auf das Amid genau in derselben Weise gewirkt, wie nach Wallach's Versuchen Phosphorpentachlorid mit Amiden reagirt:

$$C_6H_5—CO—N(CH_3)_2 + COCl_2 = CO_2 + C_6H_5—CCl_2—N(CH_3)_2.$$

Das so entstandene Dimethylbenzamidchlorid, ein Repräsentant der interessanten Körperklasse, die Wallach Amidchloride genannt hat, bildet weisse, äusserst zerfliessliche Krystalle, die bei ca. 36° C. schmelzen, soweit sich bei einer so zersetzbaren und hygroskopischen Substanz der Schmelzpunkt überhaupt angeben lässt; sein Verhalten gegen Wasser resp. an feuchter Luft entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5—CCl_2—N(CH_3)_2 + H_2O = 2\,HCl = C_6H_5—CO—N(CH_3)_2.$$

Dass das Phosgen hier schon bei gewöhnlicher Temperatur genau wie PCl_5 wirkt, erscheint von Interesse; während nun die Amidchloride, mit Phosphorchlorid bereitet, mit Phosphoroxychlorid vermengt erhalten werden, tritt hier neben ihnen nur ein Gas, Kohlensäureanhydrid, auf. Die beschriebene Reaction erinnert an das von V. Meyer untersuchte Verhalten des Phosgens gegen benzoësaures Silber, welches bekanntlich, auch genau entsprechend der Einwirkung von PCl_5 auf benzoësaure Salze, nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$C_6H_5COOAg + COCl_2 = CO_2 + AgCl + C_6H_5COCl.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 846.)

H. Wald, Ueber *Azoderivate des Diphenyls*. Aus Paranitrodiphenyl erhielt Vf. durch Einwirkung von Natriumamalgam ein schön ziegelrothes Reductionsproduct, das, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, sich aus heissem Anilin umkrystallisiren lässt und sich intensiv roth in conc. Schwefelsäure löst. Vf. ist mit der Untersuchung desselben sowie der aus dem Isodinitro- und Mononitrodiphenyl entstehenden Azokörper beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 847.)

Senhofer, Ueber *neue Naphtalinderivate*. (Wien. Sitzungsber. **72**. 422.; C.-Bl. 1875. 740.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

R. Sachsse, Ueber die *Proteïnkrystalloïde von Bertholletia excelsa*. Vf. hat die Proteïnkörner und die Krystalloïde von Bertholletia excelsa, der sog. Paranuss, einer makrochemischen Untersuchung unterworfen. Zur Isolirung der Proteïnkörner aus der Paranuss benutzte Vf. nach dem Vorschlag Hartig's Provenceröl, mit welchem die Körner aus dem zerkleinerten Gewebe in ähnlicher Weise sich auswaschen lassen, wie die Stärke mit Wasser. Der Absatz aus dem Oele wird nach dem Abgiessen desselben durch Aether entfettet und über Schwefelsäure getrocknet. Vf. erhielt aus 300 Grm. zerriebener Kerne 30—40 Grm. trockene Proteïnkörner, was mit dem Resultate Maschke's (Journal f. pr. Ch. 79. 148), welcher aus 100 Grm. 11 Grm. erhielt, nahezu übereinstimmt. Eine Stickstoffbestimmung in diesem Präparate ergab 9,27 p. c. Stickstoff (über Schwefelsäure getrocknete Substanz) in Uebereinstimmung mit der Angabe Hartig's (Entwickelungsgeschichte des Pflanzenkeims, S. 112), welcher in den Proteïnkörnern derselben Abstammung 9,46 p. c. Stickstoff fand, ohne anzugeben, ob und wie die Substanz getrocknet war. In den Proteïnkörnern von Lupinus luteus fand derselbe Forscher 9,26 p. c. Stickstoff. Eine mikroskopische Besichtigung dieses Präparates ergab indess dessen ziemlich starke Verunreinigung durch Zellreste. Vf. hat daher die Substanz mit 9,27 p. c. Stickstoff nochmals zu reinigen versucht, indem er dieselbe in sehr dichter Leinwand mit absolutem Alkohol auskneteten und nur die ersten Portionen der trüben Flüssigkeit, die bei leichtem Drucke hindurchgingen, zur Gewinnung der Proteïnkörper benutzte. Die letzteren über Schwefelsäure getrocknet, enthalten noch 6—7 p. c. Wasser, welches bei 100—110° weggeht, und ergaben dann bei dieser Temperatur getrocknet:

	I	II	III	IV	
Stickstoff	12,23 p. c.	12,55 p. c.	12,01 p. c.	11,93 p. c.	
Wasser	—	—	—	—	14,2 p. c.

Der Stickstoffgehalt dieser Körner ist also durch die zweite Behandlung wesentlich erhöht worden. Ihre mikroskopische Besichtigung zeigte sie fast vollkommen frei von den früher erwähnten Verunreinigungen. Da die Proteïnsubstanz der Körner wahrscheinlich einen sehr hohen Stickstoffgehalt besitzt (vgl. unten), so wird man zu ihrer Berechnung den Stickstoffgehalt vermuthlich nur mit 5,5 multipliciren dürfen. Die Proteïnkörner hätten dann, entsprechend dem Gehalte von 12—15 p. c. Stickstoff, einen Gehalt von 66—69 p. c. an Proteïnsubstanz. Addirt man hierzu den 14 p. c. betragenden Aschegehalt, so bleibt noch ein Rest von 17—20 p. c., der aus anderen Substanzen bestehen muss. Unter diesen werden sich jedenfalls organische Säuren befinden, die verbunden mit einem Theile der Metalloxyde vermuthlich die als Globoide bezeichneten weiteren Einschlüsse der Proteïnkörner ausmachen, gewiss aber befinden sich darunter auch Kohlehydrate. Entfernt man nämlich aus der Lösung der Proteïnkörner in Wasser die Krystalloïde, so erhält man eine Mutterlauge, die nicht für sich, wohl aber nach kurzem Erhitzen mit Säure alkalische Kupferlösung energisch reducirt. Zur Darstellung der Krystalloïde aus den Proteïnkörnern löst man dieselben nach Maschke in Wasser von 40—50° C., filtrirt mit Hülfe des Warmfiltertrichters und erhält das Filtrat längere Zeit auf dem Wasserbade bei derselben Temperatur. Die Krystalloide scheiden sich dabei in zusammenhängender Masse am Boden des Gefässes ab; man giesst die Mutterlauge ab, lässt gehörig abtropfen und wäscht mit kaltem destillirten Wasser aus. Ein schnelleres und, was die Ausbeute anlangt, besseres Resultat erhält man nach dem Verf., wenn man einfach in die klar filtrirte Lösung der Proteïnkörner Kohlensäure einleitet. Die Lösung trübt sich sofort, und es scheidet sich allmälig ein sehr beträchtlicher Niederschlag ab, der chemisch mit dem durch Abdampfen erhaltenen identisch ist. Aus 20 Grm. Proteïnkörnern hat Verf. auf diese Weise 5 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Krystalloïde erhalten. Maschke hat auf die eben erwähnte Weise Krystalloïde erhalten, d. h. durch ebene Flächen begrenzte Gestalten. Letzteres ist Vf. allerdings nicht gelungen, die Gestalten, die auf eine oder die andere Art zur Abscheidung gelangten, waren vielmehr Scheibchen, die höchstens hier und da noch Spuren verquollener Flächen an ihrer Peripherie zeigten. Die Scheibchen wenden unter dem Mikroskope selbstverständlich dem Beobachter meist ihre Basis zu, man findet aber in jedem Präparate andere, welche auf der schmalen Seite liegen, so dass über ihre Gestalt kein Zweifel sein kann. Die Scheibchen

des Kohlensäureniederschlags sind den durch vorsichtiges Abdampfen gewonnenen durchaus ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass sie durchschnittlich viel kleiner sind, als diese, wie dies auch bei der schnellen Art ihrer Abscheidung nicht anders zu erwarten ist. Es wurden folgende Grössen gemessen: a) Durchmesser, b) Dicke der durch Abdampfen erhaltenen Scheibchen, c) Durchmesser der Scheibchen des Kohlensäureniederschlags.

a.	b.	c.
12,9 Mikromillimtr.	11,6 Mikromillimtr.	2,58 Mikromillimtr.
25,8	8,0	4,87
18,0	—	6,45

Die Scheibchen zeigen im Polarisationsapparate geringe Spuren von Doppelbrechung. Man bemerkt auf ihrer Oberfläche häufig vom Mittelpunkte ausgehende Risse, eine sonstige Structur lässt sich aber an ihnen selbst bei 2000facher Vergrösserung nicht beobachten. Ihre Zusammensetzung geht aus den folgenden Analysen der bei 100—110° getrockneten Substanz hervor.

	I	II	III	IV	V	Mittel
C	51,07	50,75	50,98	50,77	51,14	51,00
H	7,30	7,33	7,20	—	7,16	7,25
N	18,00	18,00	18,05	18,20	—	18,06
O	21,48	21,79	21,49	—	—	21,51
P_2O_5	0,79	0,83	0,85	—	—	0,82
S	1,36	1,30	1,43	—	—	1,36
Asche	0,76					

Aus diesen Bestimmungen folgt erstlich, dass die Krystalloïde, wenn anders die Scheibchen noch mit diesem Namen bezeichnet werden dürfen, aschefrei sind, oder dass sie ausser der Phosphorsäure keine anderen feuerbeständigen Bestandtheile enthalten. Der durch Schmelzen mit Natron und Salpeter und Fällen mittels Uranoxyd gefundene Phosphorsäuregehalt deckt sich vollständig mit dem gefundenen Aschengehalte. Hierdurch, sowie überhaupt durch ihr Vorkommen als ruhende Proteïnsubstanz, charakterisirt sich die Substanz der Krystalloïde als zu der Classe der Pflanzencaseïne gehörig, welche als Phosphorsäureverbindungen anzusehen sind. Am meisten kommt sie unter dieser Gruppe dem Conglutin nahe, mit dem sie bezüglich des Stickstoffgehalts Uebereinstimmung zeigt, wenngleich andererseits der höhere Schwefelgehalt sie davon entfernt. (Sitzungsber. d. Naturf. Ges. z. Leipzig, 1876, S. 23.)

R. Sachsse, Ueber den *Zusammenhang von Asparagin und Proteïnsubstanz*. Seit der bekannten Untersuchung Pfeffer's (Pringsheim, Jahrb. für wiss. Bot., 8. Bd., S 530) muss man die Möglichkeit zugeben, dass das Asparagin leicht in Proteïnsubstanz, diese umgekehrt leicht in Asparagin übergehen könne. Verf. sucht zu zeigen, dass diese Reaction mit einer ganz ähnlichen längst bekannten vergleichbar ist. Um zu zeigen, was geschehen muss, wenn Asparagin in Proteïnsubstanz übergehen soll, giebt Pfeffer folgende Zusammenstellung, in welcher 100 Grm. Asparagin mit Erhaltung ihres Stickstoffs in 125,5 Grm. Legumin (mit 16,77 p. c. Stickstoff) übergehend gedacht sind.

	Legumin	Asparagin	Differenz
C	64,9	36,4	+ 28,5
H	8,8	6,1	+ 2,7
N	21,2	21,2	0
O	30,6	36,4	— 5,8

Es muss also Kohlenstoff und Wasserstoff aufgenommen, gleichzeitig Sauerstoff abgegeben werden, wenn der Uebergang von Asparagin in Proteïn erfolgen soll. Für einen solchen Process fehlt nun alle Analogie. Bessere Resultate erhält man, wenn man statt vom Asparagin von einem wasserärmeren Körper ausgeht, der aus jenem durch Wasserverlust entstanden gedacht werden kann. Das Moleculargewicht des krystallwasserfreien Asparagins $C_4H_8N_2O_3$ ist 132, zieht man hiervon $2\,H_2O$ ab, so bleibt $C_4H_4N_2O$ mit dem Moleculargewichte 96, oder aus 100 Gewthln. Asparagin werden 73 Gewthle. $C_4H_4N_2O$. Diese 73 Gewthle. enthalten 36,4 Gwthle. C; 3,0 H; 21,2 N; 12,1 O. In der folgenden Tabelle findet sich demnach angegeben, wie viel Gewthl. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgenommen werden müssen, wenn diese 73 Gwthle., die ursprünglich aus 100 stammen, ohne Veränderung des Stickstoffes zu Legumin werden sollen.

Legumin	$C_4H_4N_2O$	Differenz
C 64,9	36,4	+ 28,5
H 8,8	3,0	+ 5,8
N 21,2	21,2	0
O 30,6	12,1	+ 18,5.

Man kann nun weiter das atomistische Verhältniss berechnen, in welchem die Zahlen der Differenz unter einander stehen. Es ergiebt sich hierbei, allerdings mit einigem Zwange, die Formel $C_{2,5}H_5O$. Will man sonach die Entstehung von Proteïnsubstanz aus Asparagin durch eine Formel ausdrücken, so kann man schreiben:

$$x(C_4H_8N_2O_3) - 2xH_2O + xC_{2,5}H_5O = \text{Proteïnsubstanz.}$$

Um nun einen näheren Einblick in diese Reaction zu gewinnen, handelt es sich um die Natur der einzelnen Glieder obiger Gleichung. Das Glied $C_{2,5}H_5O$ besitzt die Formel der Aldehyde der fetten Reihe $C_nH_{2n}O$ u. könnte daher als solches oder als Gemenge von solchen angesehen werden, sofern die Grundlagen, auf denen diese Formel aufgebaut worden ist, nicht allzu unsicher wären. Indessen lassen sich, abgesehen von diesen Andeutungen durch die Formel, auch noch andere Wahrscheinlichkeitsgründe angeben, dass in der That das Proteïnmolekül zu Stande kommt durch Vereinigung von Aldehyden mit durch Wasseraustritt entstandenen Asparaginresten. Die Verbindung $C_4H_4N_2O$ ist nämlich offenbar das Nitril der Aepfelsäure, $C_2H_3(HO(CN)_2$. Die Reaction, die Vf. voraussetzt, lautet dann so: Es verbinden sich Aldehyde mit dem durch Wasserverlust aus Asparagin entstandenen Nitril der Aepfelsäure zu Proteïnsubstanz, und hierfür liegt wenigstens eine, wenn auch entfernte Analogie vor. Es ist dies die allgemein bekannte Reaction, dass sich das Nitril der Ameisensäure oder die Blausäure HCN mit Aldehyden verbindet zu den Substanzen der Glycinreihe: Alanin, Leucin etc., z. B. $C_2H_4O + HCN + H_2O = C_3H_7NO_2$ (Alanin). Wie das einfachste bekannte Nitril diese Körper, so erzeugen durch die entsprechende Reaction complicirtere Nitrile gewissermaassen complicirtere Glycinverbindungen, nämlich die Proteïnsubstanzen. Es lässt sich vermuthen, dass auch noch andere Nitrile eine ähnliche Rolle dabei spielen werden, wie sie hier dem Aepfelsäurenitril beigelegt worden ist. Bereits ist das Leucin in einigen Pflanzen aufgefunden worden. Es ist wahrscheinlich, dass das aus diesem durch Wasserverlust hervorgehende Leucinsäurenitril, $C_5H_{10}(HO)CN$, sich ebenfalls mit Aldehyden wird verbinden können. Der obige Satz lautet dann erweitert: Die Proteïnsubstanzen entstehen durch Verbindung complicirter Nitrile mit Aldehyden. Hierbei spielt das Nitril der Aepfelsäure, nach der Massenhaftigkeit des auftretenden Asparagins zu schliessen, die Hauptrolle. Ueber die Herkunft der zur Vollendung der Reaction nothwendigen Aldehyde wird man nicht in Zweifel sein können. Da nach den Beobachtungen der Botaniker die Kohlehydrate unumgänglich nothwendig sind, um Asparagin in Proteïnsubstanz überzuführen, so muss man deren Bedeutung darin suchen, dass sie, durch einen im Protoplasma verlaufenden Oxydationsvorgang in Aldehyde verwandelt, in dieser Gestalt den Nitrilen das nöthige Material zur Bildung von Proteïnsubstanz darbieten. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. zu Leipzig 1876. S. 26.)

E. v. Gorup und **H. Will**, Fortgesetzte Beobachtungen über *peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche*. 3. Mitth. (vergl. 1875. 5; 1876. 118.) Zu diesen Untersuchungen benutzten die Vff. das Secret von Nepenthes phyllamphora Willd. und N. gracilis Korth., und zwar wurde beim Sammeln das Secret solcher Kannen, in welche bereits Insecten eingedrungen waren (Secret gereizter Drüsen) von dem, welches frei von Insecten erschien (Secret nicht gereizter Drüsen) getrennt aufgefangen Es ergab sich, dass ersteres, welches in natürlichem Zustande sauer reagirt, Fibrin, Hühnereiweiss, Fleisch und Legumin leicht löst und in peptonartige Verbindungen umwandelt; auch Leim wurde gelöst und in eine nicht gelatinirende Substanz übergeführt; dagegen blieb Stärkekleister unverändert. Das Secret der nicht gereizten Drüsen, welches neutral reagirt, zeigte für sich keine verdauende Wirkung, erlangte dieselbe aber in hohem Grade, wenn man Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder auch Citronen- und Aepfelsäure zusetzte. Die Vff. stehen daher nicht an, den sauren Saft der Nepenthesschläuche geradezu als eine pflanzliche Pepsinlösung zu bezeichnen. Sowie Pepsin allein ohne Gegenwart freier Säure keine verdauende Wirkung ausübt, so auch das neutrale Secret von Nepenthes. Sowie Pepsinlösungen keine diastatischen Wirkungen ausüben, so auch das saure Nepenthessecret, und sowie endlich Magensaft und saure Pepsinlösungen auf Leim nicht einfach lösend wirken, sondern denselben in Leimpepton, d. h. eine Substanz verwandeln, welche die Gelatinirungsfähigkeit des Leimes nicht besitzt (DE BARY, METZLER, FEDE, SCHWEDER), so wirkt auch das Nepenthessecret, wenn sauer, auf Leim nicht einfach lösend, sondern gleichzeitig umsetzend. (Ber. Chem. Ges. **9**. 673.)

Brown, Agriculturchemische Untersuchungen über die *Theepflanzungen Indiens*. (Journ. Chem. Soc. [2] **13**. 127.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber die *Processe der Gährung und ihre Beziehung zum Leben des Organismus*. (Pflüger's Arch. **12**. 1; Med. C.-Bl. **14**. 485.)

Maly, Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe*: 5. Ueber die *Einwirkung von Brom auf Bilirubin*. (Wien. Sitzungsber. **72**. 517; C.-Bl. 1875. 790.)

H. Hager, Ueber *Phosphorzink (Zincum phosphoratum)*. Das in neuerer Zeit als Tonicum wieder stark in Aufnahme gekommene Phosphorzink ist nach der früher gebräuchlichen Methode schwer darzustellen. Dieselbe bestand darin, dass man 74 Thle. reines Zink in einem gläsernen Kölbchen, in einem Bade von feinen Eisenfeilspänen zum Schmelzen

brachte und 26 Thle. Phosphor in kleinen trocknen Stücken nach und nach dazu setzte. Dieses Verfahren giebt nur bei Darstellung kleiner Mengen von 10,0—20,0 Grm. ein genügendes Resultat. Nach einer neueren Vorschrift (wahrscheinlich von Regnault herrührend) wird innerhalb eines trocknen Wasserstoffstromes Phosphordampf über geschmolzenes Zinkmetall geleitet. Das Product ist eine metallisch graue, lockere, bröcklige, von rhomboidischen Krystallen durchsetzte Masse, welche zerrieben äusserlich mit dem Ferrum hydrogenio reductum einige Aehnlichkeit aufweist. Die beim Zerreiben sich sondernden Zinkmetallpartikel sind aus dem Pulver zu entfernen. Man kann auch die Krystalle für sich sammeln. Das spec. Gew. ist 4,72. Das Phosphorzink ist in der Glühhitze völlig flüchtig. Es hat einen etwas höheren Schmelzpunkt als das Zink. Beim Zerreiben verbreitet es einen Phosphorgeruch. In den verdünnten Mineralsäuren ist es vollständig löslich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte verändert es sich nicht u. nur beim Erhitzen geht es in Zinkphosphat über. Das Phosphorzink enthält 25 p. c. Phosphor. Seine Wirkung ist eine gleiche wie beim Phosphor, nur eine minder toxische. Seine Wirkung verhält sich zu der des Phosphors ungefähr wie 6 : 1 (nach anderen Angaben wie 8 : 1). Man giebt es in Pulvern oder Pillen zu 0,005—0,01 —0,02 drei bis vier Mal täglich. Die stärkste Einzeldosis wäre zu 0,1, die stärkste Gesammtdosis auf den Tag zu 0,4 anzunehmen. (Pharm. Centralh. **17**. 233.)

Th. Husemann, Studien über einige *weniger bekannte Gifte*, mit besonderer Rücksicht auf das Zustandekommen der Vergiftung im Thierkörper: *Thevetin und Theveresin*, *Solanin und Solanidin*. (Arch. Pharm. [3] **8**. 385.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Mallard, Ueber das *Krystallsystem verschiedener Substanzen*, *welche optische Anomalien zeigen*. Erklärung des *Dimorphismus*. (C. r. **82**. 1164.)

E. S. Dana, Ueber *neue Zwillingsformen von Staurolit und Pyrrhotin*. (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 384.)

G. J. Brush, Ueber die *Zusammensetzung des Durangits*. Dieses Mineral, welches Vf. im J. 1869 (Jahresber. 1869. 1236) zuerst beschrieben hat, ist in neuen Exemplaren analysirt worden. Man fand 53,11 Arsensäure, 17,19 Thonerde, 9,23 Eisenoxyd, 2,08 Manganoxyd, 13,06 Natrium, 0,65 Lithion, 7,67—7,49 Fluor. Daraus berechnet sich die Formel $(Na,Si)_2(Al,Fe,Mn)As_3(O,Fl_2)_9$. Das Verhältniss von Sauerstoff zu Fluor ist 9,4 : 1, und das von R : R : As = 1 : 3 : 5. (Sill. Amer. Journ. [3] **11**. 464.)

E. Bertrand, Ueber ein *neues Mineral* aus den Pyrenäen. Aus der Mangangrube von Adervielle im Louronthale (Hautes-Pyrénées) erhielt Vf ein in durchscheinenden dünnen Blättchen krystallisirendes Mineral mit doppelter Brechung von carminrother Farbe. Härte 4,75, Dichte 3,07. Die Zusammensetzung ist 36,12 Kieselsäure, 53,05 Manganoxydul mit etwas Eisen, 2,96 Magnesia und Kalk, 7,87 Wasser, woraus sich die Formel $4MnO, 3SiO_2, 2HO$ berechnet. Vf. giebt dem Mineral den Namen *Friedelit*. Von den bekannten Species steht ihm der Hydrotephroit von Igelström am nächsten; doch unterscheiden sich beide dadurch, dass letzterer vollkommen amorph ist und 12 p. c. Magnesia, dagegen nur 28,46 Kieselsäure und 5,85 Wasser enthält. (C. r. **82**. 1167.)

8. Technische Chemie.

R. Hasenclever, Ueber *Chlorbereitung nach* Deacon. Die Mittheilungen über Deacon's Verfahren zur Darstellung von Chlorkalk, welche Lunge im Dingler'schen Journal (zweites Januarheft 1875) publicirte, stimmen mit Privatnachrichten über denselben Gegenstand vollständig überein. Das Weldon'sche Verfahren wird sowohl in England als auf dem Continent immer mehr eingeführt, während mit dem Deacon'schen Apparate dauernd zufriedenstellende Resultate bisher nirgendwo zu erzielen waren. Während man in der Regel den Grund für den Misserfolg einer neuen Fabrication genau angeben kann, ist dies bei dem Deacon'schen Verfahren für die Chlorkalkfabrication nicht der Fall. Die verschiedenen Betriebsresultate stimmen darin überein, dass Anfangs in dem Zersetzungsapparate aus Chlorwasserstoff reichlich Chlor entsteht, dass aber diese Zersetzung nach einiger Zeit aufhört, auch ohne dass ein erheblicher Kupferverlust in den Thonkugeln nachzuweisen ist. In der chemischen Fabrik Rhenania hatte man wochenlang eine Zersetzung von 60 p. c. des in den Gasen enthaltenen Chlorwasserstoffs, bis dieselbe im Zeitraume von drei Tagen von 60 auf 50, 25, 14, 7, 3 und 2 p. c. herabsank. Der Chlorgehalt betrug dementsprechend zuerst ca. 10 und dann 2 Volumen p. c. Es fehlte Anfangs jede Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung, bis man im Laboratorium constatirte, dass die Salzsäure, welche aus dem unzersetzten Chlorwasserstoff gewonnen wurde, schwefelsäurefrei war, als die Chlorentwickelung im Zersetzungsapparate eine lebhafte gewesen; dass die Salzsäure jedoch Schwefelsäure enthielt, als nur wenig Chlor im Ausgange des Zersetzers vorhanden war. In einer Salzsäure aus England, die aus einer Periode der guten

Zersetzung herrührte, konnte ebenfalls keine Schwefelsäure nachgewiesen werden. Vf. liess die unwirksamen Thonkugeln untersuchen und die Analyse ergab einen Gehalt von 1,2 p. c. Kupfer und 8,0 p. c. Schwefelsäure (SO_3), während dieselben frisch getränkt nur 1,2 p. c. Kupfer mit dem dem Vitriol entsprechenden Gehalte von 1,5 p. c. Schwefelsäure enthalten hatten. In Folge dessen nahm er an, dass die Beimengung von Schwefelsäure in dem Chlorwasserstoffe der Chlorentwickelung in den Deacon'schen Apparaten schädlich sei. Es steht fest, dass die Thonkugeln aus den Gasen Schwefelsäure absorbiren, da dieselben nach dem Durchleiten 8,0 p. c. Schwefelsäure und vorher nur 1,5 p. c. enthielten und nimmt Verf. an, dass diese Absorption nach der Richtung, in welcher die Gase durch den Apparat passiren, allmälig fortschreitet. So lange die ersten Schichten Thonkugeln noch Schwefelsäure zurückhalten, geht in dem übrigen Theile des Apparates die Zersetzung des reinen Chlorwasserstoffs in Chlor und Wasser ungestört vor sich. Ist jedoch mit dem Gange der Gase eine Sättigung der gesammten Thonkugeln mit Schwefelsäure eingetreten, so bleibt mit dem Chlorwasserstoff Schwefelsäure gemengt und die Chlorentwickelung hört nahezu auf. Die Unwirksamkeit der Kugeln kann ihren Grund darin haben, dass auf der Oberfläche derselben durch die Bildung von schwefelsauren Salzen die Kupfervitriolschicht mechanisch überlagert ist, oder darin, dass die Schwefelsäure chemische Reactionen hervorruft, welche die Chlorentwickelung hindern. Als eine solche für die Chlorentwickelung hinderliche Reaction ist die Zersetzung der Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure anzusehen, durch deren Auftreten aus Chlor und Wasserdampf wieder Salzsäure entstehen würde. In den Deacon'schen Apparaten findet sich Gelegenheit für diese Reactionen. In den Erhitzungsröhren entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure auf metallisches Eisen schwefelsaures Eisenoxyd und schweflige Säure. Diese Reaction könnte jedoch nur eine bestimmte Menge Chlor in Chlorwasserstoff verwandeln. Nachtheiliger ist die Zersetzung der Schwefelsäure bei Berührung mit schwefelsauren Salzen in schweflige Säure. (Wagner's Jahresbericht 1867. 214.) Mit Schwefelsäure getränkte Thonkugeln zeigen schon bei 450° C. die Fähigkeit, Schwefelsäure in schweflige Säure überzuführen, wie Laboratoriumsversuche beweisen. Tritt diese Reaction im Zersetzungsapparate auf, so können folgende Reactionen vor sich gehen:

$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O$$
$$2HCl + O = 2Cl + H_2O$$
$$2Cl + SO_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$$
$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O \text{ u. s. w.}$$

Die Dauer der Wirksamkeit des Materials im Zersetzungsapparate variirte in verschiedenen Fabriken von $1^1/_2$ bis zu 10 Monaten und scheint von dem Gehalte der salzsauren Gase an Schwefelsäure abzuhängen. Es ist zu bemerken, dass der zur Darstellung von Natriumsulphat dienende Ofen stets zwei Abtheilungen hat, die Pfanne, in welcher das Chlornatrium mit Schwefelsäure zuerst gemengt und etwa $^2/_3$ zersetzt wird und der Calcinirofen, in welchem das breiartige Gemenge übergefüllt und die Umwandlung in Sulphat vollendet wird. Die Gase aus der Pfanne enthalten etwa 1,5 Schwefelsäure auf 100 Gewichtstheile Chlorwasserstoff, während die Ofengase ca. 7,5 SO_3 enthalten. Die Erfahrung in der Praxis lehrt, dass diejenigen Fabrikanten am längsten ohne Unterbrechung mit wirksamem Zersetzungsmaterial arbeiteten, welche nur die Pfannengase aus dem Sulphatofen benutzten, dass dagegen die Chlorentwickelung in denjenigen Fabriken rasch aufhörte, welche gleichzeitig die Pfannen- und Herdgase in die Deacon'schen Apparate leiteten. So konnte eine Fabrik in England mit denselben Thonkugeln 10 Monate lang arbeiten, welche nur die Pfannengase benutzte und dieselben vor ihrem Eintritte in die Apparate noch einen Steintrog passiren liess, wo ein geringer Theil der Salzsäure sich mit viel Schwefels. condensirte. Andere arbeiteten 5 bis 6 Monate ohne Unterbrechung; sie benutzten ebenfalls nur die Pfannengase, führten dieselben aber direct in die Apparate. Auf der Rhenania hatte man nur während $1^1/_2$ Monat Zersetzung; die Gase waren sehr reich an Schwefelsäure, denn sie wurden sowohl von der Pfanne als vom Calcinirofen direct in die Deacon'schen Apparate geführt. Die erwähnten Thatsachen scheinen daher zu dem Schlusse zu berechtigen, dass die mit Kupfersulphat getränkten Thonkugeln für die Zersetzung des Chlorwasserstoffs um so länger fähig bleiben, je weniger Schwefelsäure den salzsauren Gasen beigemengt ist. Es liegt die Absicht vor, auf der Rhenania die Schwefelsäure vor dem Eintritt in den Zersetzungsapparat zu absorbiren und gereinigten Chlorwasserstoff zur Chlorbereitung zu benutzen. Ueber den Erfolg wird Vf. später berichten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1070.)

Fr. Knapp, *Zinnbleilegirungen in Haushalt und Verkehr.* (Pol. J. **220**. 446.)

W. Kalmann, Analysen von *chinesischen Porcellanerden und Glasurmassen.* (Pol. J. **220**. 445.)

E. N. Horsford, Zur *Geschichte der condensirten Milch.* (Pol. J. **220**. 539.)

W. Wallace, Ueber die *Keimung mit besonderer Rücksicht auf die Darstellung von Mals.* (Chem. N. **33**. 158.)

J. Wagner, Ueber eine *Reaction, durch welche Alizarinroth vom Extractroth sich unterscheidet.* Ueberklotzt man ein fertiges echtes Alizarindampfroth auf Baumwolle mit einer verdickten Lösung von Ferridcyankalium (100 bis 200 Grm. pro Liter) und nimmt dann die getrocknete Druckprobe durch kalte, verdünnte Natronlauge von 1,027 spec. Gew., hernach durch kochendes Wasser, endlich durch eine Seifenlösung, so erleidet das Roth keine Veränderung. Dasselbe Roth aber, wenn es mit Krappextract hergestellt war, wird durch die Einwirkung derselben Reagentien bedeutend alterirt und angegriffen. Vf., welcher diesen Unterschied der beiden Roth zuerst beobachtet hat, spricht zugleich die Vermuthung aus, dass dieser Unterschied durch den Gehalt des Krappextractes an Purpurin bedingt sei, eine Vermuthung, deren Richtigkeit sofort durch directe Versuche von Brandt und Dupuy nachgewiesen worden ist. Nach denselben wird ein Roth oder Violet, das mit reinem Purpurin, z. B. mit dem von Schaaf und Lauth, gefärbt worden ist, durch die Einwirkung einer alkalischen Ferridcyankaliumlösung, wie sie Vf. vorschreibt, fast vollständig entfärbt. Garancineroth wird ebenfalls stark angegriffen, Garancinerosa und Garancineviolet fast ganz zerstört, und der Garancine vollkommen entsprechend verhält sich das Krappextract. Ein Roth, welches in Krappblumen, in künstlichem Alizarin für Roth, oder in grünem Alizarin von Schaaf und Lauth gefärbt ist, wird durch die Ferridcyankaliumlösung weniger stark alterirt, je nach dem Purpuringehalt des Farbmaterials, aber vollkommen intact bleibt ein Roth oder Rosa oder Violet, das mit reinem Alizarin, z. B. mit Alizarin Nr. I von Meister, Lucius und Comp. hergestellt ist. (Bull. de Mulhouse 1876. 125; Pol. J. **220**. 444.)

J. Wiesner, Bemerkungen über das *Verhalten der vegetabilischen und animalischen Faser beim Carbonisiren der Wolle und des Tuches.* (Pol. J. **220**. 454.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Schaffner'sche Zinkprobe, von F. A. Thum. Diese Probe besteht bekanntlich darin, die zinkhaltige Substanz in ammoniakalische Lösung zu bringen und daraus mittels einer titrirten Solution von Schwefelnatrium das Metall zu fällen. Ist gleichzeitig Eisenoxydhydrat in der Flüssigkeit suspendirt, so schwärzt sich dieses durch Umsetzen mit dem Schwefelalkali erst nach vollendeter Ausscheidung alles Zinkes und dies dient als Endreaction. Das Ganze ist unvergleichlich einfach; es gehören dazu nur eine Wägung und eine Filtration und ist man darauf eingerichtet, u. A. die Stärke der Schwefelnatriumlösung bekannt, so nimmt die Gehaltsbestimmung eines Zinkerzes durchschnittlich nicht mehr als eine halbe Stunde Zeit in Anspruch. Was aber am häufigsten zu Irrungen und zu Unzufriedenheit mit den Resultaten der Probe geführt hat, ist die Nichtbeachtung des Volums der zinkhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeit während ihrer Bestimmung, sowie die verschiedene Art der Anwendung des Eisenoxydhydrates. Die Schwefelung des letzteren tritt nämlich um so rascher ein, je feiner es zertheilt und je geringer das Volum der Flüssigkeit ist, in welcher es der Einwirkung des Schwefelalkalis ausgesetzt wird. Die geringe Menge, in der es Verwendung findet, schwärzt sich, mit wenigen Tropfen Schwefelnatriumlösung direct zusammengebracht, sofort, während dazu 7 bis 8 C.-C. gehören, wenn sie in einem halben Liter Flüssigkeit vertheilt ist. Je verdünnter ferner die Eisenchloridlösung und die ammoniakalische Flüssigkeit sind, durch deren Zusammenbringen das Eisenoxydhydrat hergestellt wird, um so feiner zertheilt und empfindlicher wird das letztere. Tropft man umgekehrt sehr conc. Lösung in starkes Ammoniak, so erhält man cohärente Tropfen und Ringe, die nur sehr langsam sich schwärzen.

Bei richtiger Würdigung dieser Thatsachen lässt sich mit der Probe ein constantes und ziemlich genaues Resultat erlangen und zwar unter Ausschluss aller Neuerungen, durch welche sämmtlich sie mindestens an Einfachheit einbüsst. Hierzu stellt man sich zunächst eine Eisenchloridlösung her, welche, in unverdünntes Ammoniak getropft, cohärente, aber noch genügend empfindliche Flocken bildet. Vf. löst dazu seit vielen Jahren 3 Grm. Eisen in Königswasser auf und verdünnt das Ganze auf 100 C.-C. Davon nimmt man mit einer Pipette wenige Tropfen in 1 bis 2 C.-C. starkes Ammoniak, welches sich in einem kleinen Porcellantiegel befindet und schwenkt Alles zusammen in die zu bestimmende Flüssigkeit. Auf solche Weise erhält man leicht ein Eisenoxydhydrat von stets gleicher Beschaffenheit. Die Flocken bleiben, selbst bei starker Agitation der Flüssigkeit, bis zu Ende der Behandlung zusammenhängend und der Eintritt und Verlauf der Endreaction lässt sich ganz genau beobachten, wobei Vf. sich stets einer Loupe bedient. Man muss nun entweder den ersten Beginn der Schwärzung oder deren Vollendung als Anhalt wählen und dies natürlich bei allen Bestimmungen genau einhalten. Hat man reine Zinklösungen, so ist es am sichersten, die nahezu vollständige Schwärzung des Eisenoxydhydrates als Schluss der Bestimmung zu wählen. Um dem Flüssigkeitsvolumen die nöthige Rechnung zu tragen, markirt man zunächst an den Flaschen, in welche die zinkhaltige ammoniakalische Flüssigkeit filtrirt wird, einen bestimmten gleichen Rauminhalt, bis zu welchem man erfahrungsgemäss den Niederschlag heiss oder kalt vollständig auszu-

waschen vermag. Bei Anwendung von kaltem Wasser und 1 Grm. der zu untersuchenden Substanz genügen 400 C.-C. Die Flaschen müssen jedoch immerhin den doppelten Rauminhalt besitzen, damit sich während des Titrirens stark agitiren lässt. Beträgt ferner, unter Zugrundelegung dieser Zahlen, der durchschnittliche Verbrauch an Schwefelnatriumlösung 70 C.-C., so giebt man die gewöhnlich angewandte Menge Eisenoxydhydrat in 470 C.-C. ammoniakalisches Wasser und bestimmt, wie viel C.-C. Schwefelnatriumflüssigkeit zur Schwärzung derselben erforderlich sind. Gehören dazu z. B. 8 C.-C., so müssen diese zunächst von jeder Ablesung des Schwefelnatriumverbrauches abgezogen werden. Man kann zu diesem Werthe auch dadurch gelangen, dass man sich z. B. 0,40 und 0,60 Grm. Zink abwägt und den Schwefelalkaliverbrauch für beide Mengen feststellt. Angenommen, derselbe wäre 56, resp. 80 C.-C., so ist

$$(56-x).0,6 = (80-x).0,4 \text{ und daher}$$

$$x = \frac{(56.0,6)-(80.0,4)}{0,6-0,4} = 8 \text{ C.-C.}$$

Ferner hält man die Stärke der Schwefelnatriumlösung innerhalb bestimmter Grenzen. Je verdünnter sie im Allgemeinen angewandt wird, um so genauer lässt sich arbeiten; aber man erhält dann einen immer bedeutenderen Volumzuwachs und es ergiebt sich von selbst, dass unter solchen Umständen die angewandte Quantität des Zinkes, die zur Bestimmung der Stärke der Schwefelnatriumlösung dient, das Resultat der Probe nicht unerheblich beeinflussen muss. Je verdünnter jene Flüssigkeit ist, um so mehr hat man sich mit dieser anzuwendenden Quantität Zink dem Gehalte der zu bestimmenden Substanz zu nähern.

Wendet man von den zu untersuchenden Erzen 1 Grm. an u. schwankt ihr Gehalt durchschnittlich zwischen 45 und 55 p. c., so löst man zur Bestimmung der Schwefelnatriumflüssigkeit 0,5 Grm. Zink auf und hält sie in einer Stärke, dass etwa 70 bis 80 C.-C. zur Fällung des letzteren erforderlich sind. Kommt dann eine Substanz vor, deren Gehalt sich als wesentlich unter oder über diesem Durchschnitte ergiebt, so wägt man, um genau zu arbeiten, eine dem zunächst gefundenen Gehalte gleiche Menge Zink ab, bestimmt das dafür nöthige Schwefelnatrium und stützt hierauf die Berechnung. Es lässt sich so ohne Schwierigkeit bis auf $^1/_2$ p. c. genau arbeiten. Wägt man dagegen, wie es viel geschieht, eine gerade zur Hand kommende Menge Zink ab, um danach den sog. Titre der Schwefelnatriumlösung zu ermitteln, tropft die Eisenchloridlösung von unbekannter Stärke unmittelbar in die zu untersuchende Flüssigkeit von oft sehr wechselndem Ammoniakgehalte, dann kann man ein constantes Resultat nicht beanspruchen.

Dies ist auch ziemlich allgemein anerkannt, aber die meisten Neuerungen suchen nur auf Umwegen das zu erlangen, was die angeführte Methode in einfachster Form bietet. Es gehört hierher z. B. das Abmessen der anzuwendenden Lösungsmittel, welches nichts Anderes bezweckt, als den Ammoniakgehalt der zu bestimmenden Flüssigkeit — so lange das Eisenchlorid unmittelbar in sie eingetragen wird — innerhalb gewisser Grenzen zu halten. Alle Reagentien dürfen hierbei ausserdem nur in gleicher Stärke und Reinheit Verwendung finden. Nach dem Aufschliessen mit Königswasser muss die zu untersuchende Substanz nothwendig zur Trockne gebracht und dann erst wieder mit der abgemessenen Menge Säure aufgenommen werden. Die alkalischen Erden sind durch kohlensaures Ammoniak auszufällen, weil, wenn sie in der zu bestimmenden Flüssigkeit verbleiben, diese einen mehr oder weniger wechselnden Grad von Concentration erhält, wodurch die Empfindlichkeit des sich bildenden Eisenoxydhydrates beeinflusst wird.

Alles dies ist bei dem oben beschriebenen Verfahren überflüssig. Auch in einer völlig gesättigten Salzlösung bleibt die Endreaction ungestört. Die alkalischen Erden, wenn sie in die ammoniakalische Flüssigkeit mit übergehen, sind ganz ohne Nachtheil für das Resultat und ihre Ausfällung kann daher unterbleiben, so lange sie nicht durch gleichzeitige Anwesenheit anderer Nebenbestandtheile geboten erscheint. Das Eisenoxydhydrat lässt sich ferner mit gleichem Erfolge zu Anfang, wie gegen das Ende der Titrirung einführen; nur muss stets dasselbe Verfahren eingehalten werden. Ob man endlich die zinkhaltige Flüssigkeit vor dem Titriren erwärmt oder nicht, ist ebenfalls von geringem Einflusse auf das Resultat: Im ersteren Falle findet die Endreaction prompter Statt und im letzteren muss man etwas stärker agitiren; dagegen hat ein Nichterwärmen den Vortheil, dass man keine Gefahr läuft, ungleiche Temperaturgrade in Anwendung zu bringen, was unter Umständen zu verschiedenem Verhalten des Eisenoxydhydrates und damit zu Irrungen Veranlassung geben kann.

Im Uebrigen ist bei Einführung der Probe vorzugsweise darauf zu achten, dass ausser Zink keine anderen Substanzen in die ammoniakalische Lösung mit übergehen, durch welche der Verbrauch an Schwefelalkali erhöht wird, und hierzu ist bekanntlich eine ziemliche Anzahl von Körpern geneigt, wie z. B. Kupfer, Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Arsen und Antimon. Bei sehr gemischten Substanzen dieser Art muss man Schwefelwasserstoff anwenden, zunächst Kupfer, Blei, Cadmium, Arsen und Antimon entfernen und das Zink alsdann aus essigsaurer Lösung fällen. Man folgt alsdann überhaupt am besten dem analytischen Bestimmungswege. Bei Zinkerzen ist dergleichen jedoch nur höchst selten nothwendig und man hat es hier gewöhnlich nur zu thun mit Kupfer, Blei, Mangan und Eisen.

Das letztere kann nur störend werden, wenn in der zu bestimmenden Substanz organische Verbindungen sich befinden, was jedoch, zumal bei überseeischen Zinkerzen, nicht selten vorkommt. Selbst Reste des zu Calcination verwandten Brennmaterials können dazu Veranlassung geben. Ausserdem enthält das Ammoniak zuweilen empyreumatische Bestandtheile, die, wenn man die saure Flüssigkeit vor ihrer Neutralisation nicht genügend verdünnt, zur Aufnahme von kleinen Mengen Eisen führen können. Ausser Eisen werden auf solche Weise natürlich auch Blei und Mangan mit in die ammoniakalische Lösung gebracht. Sind organische Beimengungen zu vermuthen, so muss die zu untersuchende Substanz geglüht werden und es handelt sich dann nur noch um Mangan, Blei und Kupfer. Das erstere ist der am wenigsten zu fürchtende dieser Körper; denn erstlich tritt seine Schwefelung überhaupt erst nach der des Eisenoxydhydrates ein und zweitens lässt er sich sehr leicht aus der ammoniakalischen Lösung ausscheiden. Hat man eine manganhaltige, jedoch nicht durch Oxydhydrat getrübte ammoniakalische Flüssigkeit, so kann darin der Zinkgehalt bestimmt werden, wenn die beginnende Schwärzung des Eisenoxydhydrates als Endreaction angenommen wird. Das Mangan bleibt bis zu diesem Punkte ungefällt, was indessen nicht der Fall ist während des allmäligen vollständigen Schwarzwerdens. Die Erkennung der Endreaction ist hierbei jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft; ausserdem scheidet sich fast immer Manganoxydhydrat vor dem Titriren aus, welches sich auf Kosten des Schwefelalkalis zu Oxydul reducirt und daher das Resultat beeinträchtigt, so dass es vorzuziehen ist, das Mangan vor dem Filtriren der zu bestimmenden Flüssigkeit auszufällen. In der verdünnten sauren Lösung ist es, wenn überhaupt, als Oxydul vorhanden (man darf stets auf Mangan rechnen, wenn die concentrirte saure Lösung beim Verdünnen ihre ursprünglich dunkle Farbe auffallend verliert) und um es in Ammoniak unlöslich zu machen, muss man oxydirende Mittel anwenden. Als ein solches empfiehlt sich in erster Linie Brom, welches in wenig Tropfen zugesetzt alles Mangan als Superoxyd ausscheidet. Ein bis jetzt nirgends erwähntes Mittel, dessen sich Verf. selbst oft bedient hat, ist, zu der mit Ammoniak übersättigten Mischung soviel einer Lösung von übermangansaurem Kali zuzufügen, dass die rothe Farbe des letzteren schwach wahrnehmbar wird. Nach etwa einer Stunde ist alles Mangan als Oxydhydrat ausgeschieden:

$$Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3.$$

Das Blei kann nach der Fällung mit Ammoniak in drei verschiedenen Verbindungsformen vorhanden sein, nämlich als Sulphat, Carbonat und basisches Chlorid oder Oxydsalz. Von diesen sind ersteres am wenigsten, letztere am meisten löslich in Ammoniak und seinen Salzen. Ganz unlöslich ist keine dieser drei Formen und man bekommt, wenn die Bleiverbindungen vor der Uebersättigung nicht ausgeschieden werden, stets davon in das ammoniakalische Filtrat, auch bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak. Es ist deshalb nothwendig, die aufgeschlossene bleihaltige Substanz mit Schwefelsäure zur Trockne zu bringen, mit verdünnter Schwefelsäure wieder aufzunehmen und das Bleisulphat vor der Neutralisation der Flüssigkeit abzufiltriren. Kupfer bestimmt man in kleinen Mengen am besten nach der Heine'schen Methode, zu welchem Zwecke man sich eine Farbenscala hält in Flaschen, deren Inhalt dem für die zinkhaltige Flüssigkeit gewählten Volumen entspricht. Hat man letztere damit verglichen, so bestimmt man, ungeachtet der blauen, resp. dunkeln Farbe der Flüssigkeit, den Gesammtverbrauch an Schwefelnatrium und reducirt ihn dann um das dem gefundenen Kupfergehalte entsprechende Volum. Letzteres beträgt annähernd doppelt so viel als für die Fällung des Zinkes nöthig ist.

Noch ist zu erwähnen, dass bei starkem Eisengehalte der Erze der ammoniakalische Niederschlag kleine Mengen Zink zurückhält, welches durch nochmaliges Auflösen desselben in Säure und erneute Fällung mit Ammoniak in Lösung gebracht werden muss. Diese Operation kann nach kurzem Auswaschen auf dem Filter selbst vorgenommen werden, d. h. die Auflösung, und man thut wohl, bei einem Eisengehalte über 5 p. c. stets sich ihr zu unterziehen.

In Betreff des Zinkes, welches zur Titrebestimmung dient, sei schliesslich noch bemerkt, dass man sich dasselbe leicht in genügender Reinheit auf folgende Weise darstellen kann. Man hält ca. 50 Grm. gutes Handelszink etwa eine Viertelstunde lang im Porcellantiegel über der Lampe geschmolzen, polt mit einem Holzspan und streicht auch mit einem solchen wiederholt die an der Oberfläche des Metalls sich ansammelnde Oxydschicht ab. Nach einigen Minuten der Ruhe wird etwas mehr als die Hälfte des Metalls in einen anderen Tiegel abgegossen und die gleiche Operation mit dem abgegossenen Theile ein zweites Mal oder mehrere Male noch wiederholt, indem man vermeidet, irgendwie Eisen mit dem Metalle in Berührung zu bringen. Man tropft es endlich so auf eine kalte Zinkplatte von reiner oxydfreier Oberfläche aus, dass jeder fallende Tropfen eine kleine dünne Scheibe für sich nach dem Erkalten bildet, die sich beim Abwiegen leicht mit den Fingern und der Pincette zerbrechen lässt. Solches Zink löst sich ohne Rückstand in verdünnter Säure auf und kann unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium jahrelang auch oxydfrei erhalten werden, was natürlich bei der bedeutenden Oberfläche desselben doppelt nöthig ist. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 225.)

Ueber die Chromerze Griechenlands, von X. Landerer. In den häufig vorkommenden Serpentinen und serpentinähnlichen Gesteinen finden sich oft sehr reiche Einlagerungen von Chrom- . neuerdings so zahlreich und wohl mit 24—48 p. c. Chromoxyd aufgefunden, um ganz

Europa damit versorgen zu können. Als Fundorte sind besonders zu nennen die Insel Euböa, die Inseln des Griechischen Archipels — Sinos, Paros —, auch der Peloponnes bei Korinth und in Phtiotis. Oberflächlich sind diese Chromerze in aus Zersetzung derselben hervorgegangen Mineralien umgewandelt, z. B. in Prasochrom, Rhodochrom etc., jedoch im Allgemeinen selten.

Den Serpentin nannten die Alten Serpens oder Ophis, Schlange, wegen der Aehnlichkeit seiner Farbe mit der der Schlangenhaut. Ob die Alten das Chromerz nutzbar machten, ist nicht gewiss, wohl aber die Verwendung des Serpentins zu Bausteinen. Neuerdings wurde in einem alten hellenischen Grabe ein Reiber aus Serpentin gefunden, welcher vielleicht als Lieblingsgegenstand einem Apotheker mit ins Grab gegeben ist. So gab man den verstorbenen Frauen ihre Lieblingsgegenstände, Goldgeschmeide, Ringe, Balsambüchsen, Schminken aus Bleiweiss, Spiegel aus Kupfer und das zum Poliren derselben nöthige Pulver (Schmirgel) mit. In dem Grabe eines Arztes, auf dessen Grabstein sich die Inschrift fand: Allen erwünscht, Keinem verhasst, lagen für den Steinschnitt bestimmte chirurgische Instrumente aus Kupfer, bei einem anderen, wahrscheinlich einem Maler, eine Thonplatte in Gestalt einer Palette von Thon. (B.- u. H.-Ztg. **35**. 95.)

Technische Notizen.

Fabrication von Aluminiumsulphat, gelatinöser Kieselsäure u. Chlorcalcium aus Hohofenschlacken, von Ameno, Ckiandi, Fabre und Milius (Franz. Patent.) Die Schlacken werden fein gepulvert und in einem eigenen, durch Säuren unangreifsbaren Apparate mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die saure Lösung kann durch einen unten angebrachten Hahn abgezogen werden. Durch eine oder mehrere Röhren von Sandstein werden die sauren Dämpfe, welche sich während der Reaction entwickeln, in eine Reihe von Sandsteingefässen geleitet, wo jene sich in Wasser condensiren. Die saure Lösung enthält gelöste Kieselsäure, Chlorcalcium und Chloraluminium. Man verdünnt mit Wasser, lässt die Kieselsäure sich abscheiden, decantirt und fällt das Aluminium durch reinen kohlensauren Kalk, welchen man in Form eines feinen unfühlbaren Pulvers hinzufügt. Letztere Operation ist mit besonderer Sorgfalt auszuführen, damit durch den kohlensauren Kalk nur die Thonerde und nicht auch das Eisen gefällt wird. Der Niederschlag wird rasch ausgewaschen und getrocknet. Durch siedende Schwefelsäure wird er in schwefels. Thonerde verwandelt. Die gallertartige Kieselsäure wird durch häufiges Waschen mit Wasser gereinigt und endlich dampft man die Chlorcalciumlösung durch die Wärme ein, welche von den Trockenöfen abzieht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 283.)

Verfahren zur Reinigung und Extraction der Zuckersäfte, von Tanneveau. (Franz. Pat.) Der Patentinhaber schlägt hierzu Tannin vor. Dieses verhindert die Krystallisation des Zuckers nicht. Die Säfte werden unmittelbar nach ihrer Extraction mit Eichenrinde, Galläpfel oder Catechu bis zur sauren Reaction versetzt und gekocht; nach der Scheidung und Saturation fügt man dem filtrirten Safte eine hinreichende Quantität von Eichenrindendecoct hinzu, um die Alkalien zu sättigen. Die Scheidung mit Kalk, die Saturation und die Behandlung mit Eichendecoct werden nochmals wiederholt. Die Ausbeute an krystallisirtem Zucker soll grösser und die Bildung der Melasse geringer sein. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 48.)

Ueber die Benutzung der Sonnenwärme zum Betriebe von Maschinen, nach Mouchot. Ueber den vom Vf. construirten und schon früher (S. 176) erwähnten Apparat wird weiter mitgetheilt, dass ein nach dem a. a. O. beschriebenen Principien in Tour aufgestellter „Sonnendampferzeuger" in 40 Min. 20 Lit. Wasser von 25° auf 121° mit einem Drucke von 2 Atmosphären brachte, welcher sich hernach auf 5 Atmosphären erhöhte. Bei einem ausschliesslich schönen Wetter konnte man per Stunde 5 Lit. Wasser verdampfen. Daraus kann man folgern, dass in unserem Klima der Apparat 8—10 Calorien nutzbar macht. Wirklich praktische Anwendung wird dieser Apparat wohl nur in warmen Ländern finden. (Ausführlicheres über den Gegenstand findet sich in Revue ind. 1876. 455 und Grothe's Polyt. Ztg. 1876. 102; B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 171.)

Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns von Eisenblechabschnitzeln, von Larocque. (Franz. Patent.) Die Blechabschnitzel werden mit fein pulverisirter Holzkohle und $^1/_2$ p. c. Kochsalz eingestreut und in einen verschliessbaren Kessel gebracht, der in der Mitte mit einem horizontal durchlöcherten Diafragma versehen ist. Man erhitzt den oberen Theil des Kessels zur Rothgluth, während der untere durch Wasser abgekühlt wird; das Zinn schmilzt und läuft durch die Löcher des letzteren. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 188.)

Verbesserungen in der Firnissfabrication, von Zingler. (Franz. Patent.) Ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelkohlenstoff, 1 Thl. Camphen oder Terpentinöl, 1 Thl. Benzin oder rectificirtes Petroleum und 2 Thle. Holzgeist wird in einem geschlossenen Gefässe erhitzt und dann pulverisirter Copal oder ein anderes Harz im Verhältnisse von 106 : 125 des Lösungsmittels für 50 Kgrm.

Harz hinzugefügt. Es bleibt mehrere Tage darin, dann decantirt man und versetzt mit einem fetten Oele. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 143.)

Anwendung des Palladiums in der Galvanoplastik an Stelle des Silbers, von FRANTZ. (Franz. Patent.) Man fällt das Palladium durch Cyanquecksilber, mischt das niedergeschlagene Cyanür mit 7 p. c. gelbem Blutlaugensalze, 3 p. c. kaustischem Kali und 60 p. c. Wasser und kocht $^1/_2$ Stunde unter Ersatz des verdampften Wassers. Dieses Bad eignet sich zum Verpalladiniren metallener Gegenstände, welche vorher nicht versilbert zu werden brauchen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 576.)

Reinigung und Entfärbung der Zuckersäfte etc., von RIFFARD. (Franz. Patent.) Das Verfahren beruht in der Anwendung von Tricalciumphosphat, Kieselsäure u. Thonerde. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 285.)

Vergleichende Uebersicht der gegenwärtigen Kohlen- und Eisenproduction. nach HEWITT.

	Kohlen		Eisen	
	Tonnen	Proc.	Tonnen	Proc.
Grossbritannien	127,016,747	46,4	5,991,000	45,2
Vereinigte Staaten	50,512,000	18,4	2,401,000	18,1
Deutschland	45,335,741	16,5	1,600,000	12,1
Frankreich	17,400,000	6,4	1,360,000	10,3
Belgien	17,000,000	6,2	570,000	4,3
Oesterreich-Ungarn	11,000,000	4,0	365,000	2,7
Russland	1,200,000	0,5	360,000	2,7
Schweden und Norwegen	—	—	306,000	2,3
Italien	—	—	73,000	0,5
Spanien	570,000	0,2	73,000	0,5
Portugal	18,000	—	—	—
Schweiz	—	—	7,000	—
Canada	—	—	20,000	0,2
Nova Scotia	1,051,567	0,4	—	—
Australien	1,000,000	0,4	10,000	0,1
Südamerika	—	—	50,000	0,4
Indien	500,000	0,2	—	—
Japan	—	—	9,000	0,1
Asien	—	—	40,000	0,3
Afrika	—	—	25,000	0,2
Andere Länder	1,000,000	0,4	13,260,000	—
Summa	273,704,055	100,0	13,260,000	100,0

(Engin. and. Min. Journ. **21**, B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 263.)

Zündhölzchenfabrication in Griechenland, von X. LANDERER. Es werden in dem Oriente für Hunderttausende Phosphorzündhölzer von Europa eingeführt, und zwar meist solche, welche man in Europa nicht verwerthen kann, so dass Feuerstein und Zunder meist bessere Dienste leisten. Verschiedentlich angestellte Versuche, in Griechenland selbst Phosphorzündhölzer gut und billiger zu erzeuger, sind daran gescheitert, dass die Unternehmer nicht die erforderliche Praxis besassen. Nur auf der Insel Corfu existirt eine solche Fabrik. Praktisch mit der Zündhölzerfabrication vertraute Ausländer würden wahrscheinlich ein sehr einträgliches Geschäft machen, wenn sie diese Fabrication in Griechenland ausführten. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 285.)

Ueber Eosin, von BINSCHEDLER u. BUSCH (vergl. 1875. 743). Die Genannten stellen gegenwärtig ganz blaue Nuancen des Eosins her, welche auf Wolle ein dem Cochenilleponceau im Tone gleiches, indessen reineres Roth ergeben. Zum Unterschiede von früher geliefertem blaustichigen Eosin ist das in Rede stehende in Wasser löslich. Die genannten Fabrikanten haben ferner beobachtet, dass sich Eosin auf Wolle leicht und schön auffärbt, indem man dem Färbebade nichts anderes zusetzt als etwas unterschwefligsaures Natron. Das Bad wird dabei bis zu völliger Farblosigkeit ausgezogen. (Pol. Notizbl. **31**. 240.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

N° 38. Chemisches 20. September 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Kohlrausch, Experimental-Untersuchung über die *elastische Nachwirkung* bei der Torsion, Ausdehnung und Biegung. (Pogg. Ann. **158**. 337.)

K. Heumann, Zur *Flammentheorie*. Ausser der früher (1875. 577) angegebenen Ursache des Abstandes zwischen Brenner u. Flamme (Abkühlung der Gase durch das Brennerrohr) existirt noch eine zweite für das Entstehen dieses Zwischenraumes, und diese liegt in dem Verhältnisse zwischen Ausströmungs- und Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung. Für den Fall, dass sonstige Einflüsse unwesentlich sind, ist an demjenigen Querschnitte des Gasstromes, an welchem die weit abstehende Flamme beginnt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung gleich der daselbst herrschenden Stromgeschwindigkeit. Die Entzündungsgeschwindigkeit ihrerseits steht im directen Verhältnisse zur Differenz der Verbrennung und der Entzündungstemperatur des betreffenden Gases und ist in umgekehrter Proportion abhängig von dem Unterschiede zwischen der Entzündungstemperatur und der ursprünglichen Temperatur des Körpers vor Erfolg der Entzündung. Diese Sätze hat Vf. eingehend begründet. Da wegen der Gleichheit der Entzündungsgeschwindigkeit und Stromgeschwindigkeit jene sich experimentell ermitteln lässt, und da, wie erwähnt, diese Grösse eine Function der Differenz zwischen Entzündungs- u. Verbrennungstemperatur des brennbaren Körpers ist, so dürften auch über diese Punkte vielleicht Aufschlüsse und Relationen zu gewinnen sein. Etwas Aehnliches ist bereits durch Mallard für die Explosivgemenge aus Leuchtgas, resp. Grubengas und Luft geschehen (Ann. des Mines 1875. 355). Bei festen und flüssigen Körpern brennbarer Natur ist die Entzündungsgeschwindigkeit leicht durch directe Versuche zu ermitteln und die zu erhaltenden Resultate können als relative Zahlenausdrücke für die Feuergefährlichkeit jener Brennstoffe angesehen werden. (Pol. Journ. **221**. 263.)

E. Wiedemann, Methode zur Bestimmung des *Brechungsexponenten von Flüssigkeiten und Glasplatten*. (Pogg. Ann. **158**. 375.)

2. Allgemeine Chemie.

J. A. Le Bel, Antwort auf die Abhandlung von Bourgoin: Ueber die *Werthigkeit als Princip der Classification* S. 440. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 540.)

Bourgoin giebt hierauf eine *Erwiderung*. (Ibid. **26**. 61.)

Le Bel antwortet hierauf wieder, wie es scheint zum letzten Male. (Ibid. 114.)

L. Pfaundler, Ueber das *Wachsen und Abnehmen der Krystalle in ihrer eigenen Lösung und in der Lösung isomorpher Salze*. Der Inhalt dieser gegen Lecoq de Boisbaudran gerichteten Mittheilung ist bereits früher (S. 145) angegeben. Daselbst ist erwähnt, dass Vf. das Verhältniss seiner Ansicht zu der des Genannten in 4 Sätze zusammenfasst. Dieselben lauten nach der Originalarbeit folgendermaassen: 1. Die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines Krystalles behauptet Vf. ebenfalls, ja er nimmt sogar für

diese Behauptung die Priorität in Anspruch, auf Grund seiner citirten Abhandlung (Neue Theorie der Regelation des Eisens, Wien. Sitzungsber. **59**; Jahresber. 1869. 59). 2. Wenn er sagt, ohne Aenderung der Temperatur kann Transport von einer Fläche des Krystalles auf die andere Statt finden, so gilt dies für die Temperatur der ganzen Flüssigkeit, welche die Mitteltemperatur aller ihrer Moleküle ist. Dagegen sieht er eben in den Abweichungen der Temperatur (i. e. der lebenden Kraft) der einzelnen Moleküle den Grund und die Möglichkeit zur gleichzeitigen Lösung und Fällung, und damit auch zur überwiegenden Lösung oder Fällung auf den verschiedenen Flächen. 3. Selbst wenn, was Vf. vorderhand unentschieden lassen will, die Ansicht von Lecoq de Boisbaudran sich bestätigte, dass zwischen der Temperatur (oder Concentration), wo eine Krystallfläche wächst und derjenigen, wo sie angegriffen wird, ein merkliches Intervall liege, innerhalb welchem sich der Krystall träge verhalte; wenn also, um einen bildlichen Ausdruck anzuwenden, das Wachsen und Lösen einer Krystallfläche vor sich ginge, wie die Bewegung einer Schraube mit todtem Gange, selbst dann wäre die erste der dem Vf. eingeworfenen Thatsachen nicht nothwendig im Widerspruche mit seiner Theorie. Ist nämlich das Intervall, innerhalb welchem (nach des Vfs. Ansicht) die Temperaturen der einzelnen Moleküle variiren, enger als das Temperaturintervall für den „todten Gang" (nach Lecoq de Boisbaudran's Ansicht), so könnte die Mitteltemperatur der Moleküle (d. i. die Temperatur der Flüssigkeit) um die halbe Differenz beider Intervalle nach auf- und nach abwärts schwanken, ohne dass Lösung oder Krystallisation eintreten würde. 3. Vf. wiederholt, dass er den „todten Gang" noch nicht für ganz sicher nachgewiesen erachtet, würde er aber sicher nachgewiesen, so wäre er nicht nothwendig im Widerspruche mit seiner Theorie. 4. Vf. giebt sehr gerne zu, dass weder die von ihm angeführte Erscheinung an den Jodkrystallen, noch überhaupt ein Experiment bisher den Transport bei constanter Temperatur der Lösung sicher beweise, doch glaubt er auch, dass kein Experiment dagegen spreche. Vf. hält den nachgewiesenen Transport des Eises in Wasser von 0° für genügenden Grund, ein analoges Verhältniss bei einem Krystall in seiner gesättigten Lösung als wahrscheinlich anzunehmen. Vf. sieht mit hohem Interesse der Fortsetzung der schönen Untersuchungen L. de B.'s entgegen, und wird auch seinerseits versuchen, neue experimentelle Belege zur Aufklärung der besprochenen Phänomene herbeizuschaffen. Leider erfordern diese Experimente ihrer Natur nach eine lange Zeitdauer, und so wird er vielleicht nicht sehr bald in der Lage sein, darüber Bericht zu erstatten. (Wien. Sitzber. **72**. 707.)

3. Anorganische Chemie.

L. F. Nilson, Ueber die *Sulphüre des Arsens* und deren Verbindungen. (Forts. von S. 292.) II. *Arsentrisulphid*, As_2S_3. Salze desselben: *Kaliumsulpharsenite*: a. $K_2S.As_2S_3 + 5H_2O$, b. $3K_2S.2As_2S_3 + 8H_2O$, c. $K_2S.3As_2S_3 + 2H_2O$. — *Natriumsulpharsenite*: a. $Na_2S.As_2S_3 + H_2O$, b. $Na_2S.2As_2S_3 + 6H_2O$, c. $Na_2S.As_2S_3 + 3H_2O$. — *Ammoniumsulpharsenit*, $(NH_4)_2S + 3As_2S_3 + 4H_2O$. — *Bariumsulpharsenite*: a. $BaS.As_2S_3 + 2H_2O$, b. $BaS.6As_2S_3$, c. $BaS.As_2S_3 + xH_2O$, d. $2BaS.As_2S_3 + 5H_2O$, e. $2BaS.As_2S_3 + 5H_2O$, f. $3BaS.As_2S_3 + 2BaS.As_2S_3 + 6H_2O$ (?), g. $2BaS.As_2S_3 + 3BaS.As_2S_3 + 8H_2O$, h. $3BaS.As_2S_3 + 14H_2O$, i. $2BaS.As_2S_3 + 15H_2O$. — *Strontiumsulpharsenite*: a. $2(SrS.As_2S_3) + 5H_2O$, b. $2SrS.As_2S_3 + 15H_2O$. — *Calciumsulpharsenite*: a. $CaS.As_2S_3 + 11H_2O$, b. $CaS.4As_2S_3 = 10H_2O$, c. $CaS.9As_2S_3 + 10H_2O$, d. $7CaS.As_2S_3 + 25H_2O$. — *Magnesiumsulpharsenite*: a. $MgS.As_2S_3 + 5H_2O$, b. $MgS.As_2S_3 + 8H_2O$, c. $3MgS.As_2S_3 + 9H_2O$. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 1.)

III. *Arsenpentasulphid*, As_2S_5. Salze desselben: a. Kaliumsulpharsenat, $3K_2S.As_2S_5 + 2H_2O$, b. Natriumsulpharsenat, $3Na_2S.As_2S_5 + 15H_2O$ und $3Na_2S.As_2S_5 + 18H_2O$, c. Ammoniumsulpharsenat, $5Am_2S.3As_2S_5$, d. Bariumsulpharsenatarsenit, $3BaS.As_2S_5 + 2BaS.As_2S_3 + 8H_2O$, e. Strontiumsulpharsenatarsenit, $3SrS.As_2S_5 + 2SrS.As_2S_3 + 8H_2O$, f. Calciumsulpharsenate, $5CaS.2As_2S_5 + 12H_2O$ und $3CaS.As_2S_5 + 20H_2O$, g. Magnesiumsulpharsenat, $5MgS.As_2S_5 + 30H_2O$. — IV. *Uebrige Schwefelverbindungen des Arsens*, As_2S_3, As_2S_{10}, As_2S_{18}. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 145.)

C. Grünzweig und **R. Hoffmann,** Ueber *Ultramarinkrystalle*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 864.)

L. F. Nilson, Zur Frage über die *Valenz der seltenen Erdmetalle*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1056.)

T. Fairley, Ueber einige *Superoxyde*. Fein vertheiltes Silber löst sich leicht in saurer Lösung von Wasserstoffperoxyd und eine Mischung von H_2O_2 und Salzsäure löst sogar Gold. Die Wirkung fein vertheilter Metalle auf H_2O_2 erklärt Vf. in der Weise, dass zuerst Oxydation des Metalles Statt findet und dann die folgende doppelte Zersetzung: $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2$. Schön krystallisirtes Natriumperoxyd wurde durch Vermischen einer 10—20 procent. Aetznatronlösung mit Wasserstoffperoxyd und Niederschlagen mittels Alkoholes erhalten; die Krystalle haben die Zusammensetzung $Na_2O_2.H_2O$. Durch Behandlung von Uraniumnitrat mit H_2O_2 erhielt Vf. Uraniumtetraoxydkrystalle, denen die rationelle Formel $U_3O_{12}.6H_2O$ zukommt. Durch Vermengen von Uraniumnitrat, Wasserstoffperoxyd

und entweder Ammoniak, oder Aetznatron, oder Aetzkali, wurden die Verbindungen $U_2O_{10}.2NH_4.8H_2O$; $UO_6.2Na_2O.8H_2O$ und $UO_6.2K_2O.8H_2O$ erhalten. (Chem. N. **33**. 237; Ber. Chem. Ges. **9**. 948.)

E. v. Bibra, Ueber die *Gewinnung des Silbers aus Cyansilberlösungen* und über die *Reduction von Chlorsilber*. Vf. hat die verschiedenen, hierzu empfohlenen Methoden geprüft und empfiehlt zunächst zur Abscheidung des Silbers aus photographischen Bädern folgendes Verfahren. Man versetzt die Cyansilberlösung mit Schwefelsäure und erhält einen nach dem ersten Aufbrausen sich rasch absetzenden Niederschlag, der alles Silber, ausserdem noch Kupfer, Zinn und Eisen enthält, wovon er gelblich gefärbt erscheint. Dieser Niederschlag wird geglüht, wodurch er schwarz wird, und dann mit Salpetersäure digerirt. In der so erhaltenen Lösung befinden sich neben Silber Kupfer und Zink, und durch Salzsäure wird vollständig reines Chlorsilber erhalten. Unlöslich in Salpetersäure ist ein geringer schwarzer Rückstand. Derselbe enthält Kohle, das bekanntlich schwer lösliche Eisenoxyd und sehr geringe Mengen von Silber, welche durch Ammoniak ausgezogen werden können und wahrscheinlich als Chlorsilber vorhanden waren. — In Bezug auf die Verarbeitung des Chlorsilbers bleibt Vf. bei der Reduction durch Zink stehen. Man kann das Chlorsilber in Form eines geschmolzenen Kuchens oder als pulverigen Niederschlag anwenden. Letzteres ist vorzuziehen. Die Reduction ist nicht in saurer, sondern in ammoniakalischer Lösung vorzunehmen. Man braucht bei Weitem nicht so viel Ammoniak, als zur Lösung des Chlorsilbers nöthig ist, da das durch die Reduction immer wieder frei werdende Ammoniak neue Mengen des Niederschlages löst. Die Reduction geht rasch und unter steter Gewichtsabnahme von Statten. Nach Vollendung derselben tritt wieder eine Gewichtszunahme ein und der Niederschlag mischt sich mehr und mehr mit einer schwarzen Substanz, welche Zink ist (in welcher Form?). Letzteres lässt sich durch Salzsäure vollständig ausziehen u. reines pulverförmiges Silber bleibt zurück. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 18.)

B. W. Gerland, Ueber einige *Verbindungen des Vanadins*: Sulphate des Vanadins, Metavanadsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 869.)

4. Organische Chemie.

A. Wischnegradski, Ueber *Amylene verschiedenen Ursprunges*. Das käufliche flüssige Amylen wird von der Schwefelsäure nur zur Hälfte gelöst; Wasser und Alkalien führen die hierbei entstehende Amylschwefelsäure in Dimethyläthylcarbinol über. Diese Darstellungsweise des Alkohols ist die ergiebigste. Die im käuflichen Amylen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, welche von der Schwefelsäure nicht angegriffen werden, bestehen aus Amylwasserstoff, welchem gegen 20 p. c. eines Pentylens, das, wie es sich aus dem Studium der Eigenschaften und der Oxydationsproducte des Alkoholes erwiesen hat, mittels JH und $Pb(OH)_2$ Methylpropylcarbinol liefert, beigemengt sind. Demzufolge ist dieser letzte Kohlenwasserstoff entweder mit dem Aethylallyl von Wurtz, oder mit dem von A. Saytzeff und G. Wagner aus dem Diäthylcarbinol dargestellten Methyläthylen, $(CH_3CH_2.CH.CH.CH_3)$, identisch. Wird das bei 25° siedende Amylen von Flawitzky mit JH, in der Kälte, und hernach mit Silber- oder Bleioxyd behandelt, so gelangt man zu dem tertiären Amylalkohol und nicht, wie Flawitzky vermuthet, zu dem Methylisopropylcarbinol. Aus diesem Grunde ist nach der Meinung des Vf's. anzunehmen, es sei dieses Amylen nicht das Isopropyläthylen, $\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}[CH(CH_3)(CH_3)]$, sondern es käme ihm die Structur $\begin{matrix}C(CH_3)(CH_3.CH_3)\\CH_2\end{matrix}$ zu. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1028.)

E. Börnstein, Erwiderung an Demole, betreffend die *Darstellung des Aethylglykols*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 917.)

E. Fischer, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen*: Phenylhydrazin und sein Verhalten zu salpetriger Säure, Schwefelkohlenstoff, Bromäthyl, Aldehyden; Harnstoffabkömmlinge desselben, Säurechloride, Paratolylhydrazin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 880.)

P. T. Austen, Ueber *Dinitroparadibrombenzole* und deren Derivate: β-Dinitroparadibrombenzol, β-Dinitroparabromanilin, β-Dinitroparabromanilidobenzol u. β-Dinitroparabromdinitroanilidobenzol. (Ber. Chem. Ges. **9**. 918.)

M. E. Waldstein, Ueber *Benzhydroxamsäureäthylester*. Diese Verbindung, welche Vf. durch Einwirkung von 1 Mol. Benzhydroxamsäure auf 2 Mol. alkoholische Kalilauge u. 1 Mol. Jodäthyl erhielt, ist in ihren Eigenschaften und Reactionen verschieden von Eisele's Aethylbenzhydroxamsäure (1875. 180). Letztere hat die Formel $N(C_7H_5O)OH(C_2H_5)$, während der Benzhydroxamsäureäthylester die Formel $N(C_7H_5O)O(C_2H_5)H$ hat. Derselbe ist ein krystallinischer Körper von schwach aromatischem Geruche, leicht löslich in Aether u. Alkohol, aber auch in grossen Mengen Wasser. Die grössten Krystalle, durch Vorherrschen der Pinakoide dick tafelförmig ausgebildet, erhält man aus der Lösung in Alkohol. Der Ester besitzt, wie die Eiseler'sche Aethylbenzhydroxamsäure, die Eigenschaften einer schwachen Säure. Er löst sich in fixen Alkalien auf; ein Versuch mit titrirter Kalilauge zeigte, dass ein Molekül des Esters durch ein Molekül Kaliumhydrat in Lösung gebracht

wird. Diese Lösung wird durch die Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gefällt. Aus den Lösungen seiner Salze wird der Ester durch Kohlensäure und andere Säuren unverändert wieder ausgeschieden und fällt aus conc. Lösungen als Oel aus. Ebenso wird der Ester aus seiner ätherischen Lösung durch einen Ueberschuss von Benzin, in welchem er nicht löslich ist, als Oel ausgeschieden. Im Gegensatze zu der Aethylbenzhydroxamsäure, welche schon in sehr verdünnter Lösung durch Salzsäure in benzoësaures Aethyl u. salzsaures Hydroxylamin gespalten wird, braucht der Benzhydroxamsäureäthylester concentrirtere Salzsäure u. erhöhte Temperatur, um in seine Zersetzungsproducte zu zerfallen. Die Methylverbindung des Benzhydroxamsäureäthylesters, $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)(CH_3)$, entsteht durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl in ätherischer Lösung. Dieser Körper ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Er löst sich nicht in verdünnter, wohl aber in höchst conc. Salzsäure. Letztere Lösung trübt sich beim Stehen nach einiger Zeit, rascher beim Erhitzen unter Ausscheidung eines Oeles von dem Geruche eines Benzoësäureesters. Es steht zu erwarten, dass die Zersetzung nach der Gleichung

$$N(C_7H_5O)(OC_2H_5)(CH_3) + H_2O = N.H(OC_2H_5)H + C_7H_5O_2CH_3$$

verläuft. (Ann. Chem. 181. 381.)

E. Fischer und **O. Fischer**, Zur Kenntniss des *Rosanilins*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 891.)

Alb. Atterberg, Ueber die Einwirkung von *Chlor auf Nitronaphtalin*. Fort. v. S. 342. Mononitrochlornaphtalin, α-Dinitrochlornaphtalin, β-Dinitrochlornaphtalin, Nitro-γ-Dichlornaphtalin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 926.)

A. Rosenstiehl, Ueber *Nitralizarin*. Strobel hat die Beobachtung gemacht, dass ein durch Auszug der Krappwurzel oder mittels künstlichen Alizarins roth gefärbtes Gewebe durch Einwirkung salpetriger Dämpfe eine lebhaft orange Farbe annimmt, die äusserst dauerhaft ist. Dies veranlasste den Vf. zu einer neueren Untersuchung. Gewebe, mit verschiedenen Krappfarbstoffen und künstlichem Alizarin gefärbt oder bedruckt wurden der Einwirkung salpetriger Dämpfe ausgesetzt, und hierdurch konnte festgestellt werden, dass das Alizarin der eigentliche Erzeuger dieser bemerkenswerthen Farbe ist, während das Isopurpurin und ganz besonders das Purpurin fast vollständig zerstört werden und nur einen fahlen Schein zurücklassen. Versuche, den Farbstoff direct darzustellen, führten zu folgendem Verfahren: Trocknes Alizarin wird in dünner Schicht auf Glas ausgebreitet u. mit dem salpetrigen Gase behandelt. Die Alizarinfarbe verändert sich sichtlich, verliert ihr Roth und nimmt leichtes Gelb an, wirft man dieses Product in Wasser, so bemerkt man ein Aufschäumen in Folge der Entwickelung eines Gases, dessen Natur dem Vf. noch unbekannt ist. Der Körper, der hieraus hervorgeht, färbt die Thonerde-Beizen orangegelb. Trotzdem ist es nicht gelungen, denselben rein zu erhalten, selbst nicht durch Einwirkung der Dämpfe der rothen rauchenden Salpetersäure. Man wird eher einen beträchtlichen Theil vollständig zerstören, als eine vollkommene Umwandlung bewirken. Die Energie, mit welcher sich dieser Körper mit der gebeizten Faser verbindet, die lebhafte Färbung, die man mit ihm erzielen kann, verleihen ihm einen unbestreitbaren Werth in der Industrie. Das Rohproduct der Einwirkung der salpetrigen Dämpfe auf Alizarin ist ein Gemenge, das nach der Waschung mit Wasser aus zwei Farbstoffen besteht, von denen der eine die Thonerdebeizen roth, der andere orange färbt. Der erstere ist nicht modificirtes Alizarin, das man durch mehrere Methoden absondern kann. Vf. hat sich mit Vortheil der kaustischen Natronlauge bedient, die im Ueberschusse angewandt das Alizarin auflöst und nur wenig auf das Orange wirkt, dessen alkalische Constitution es bei Ueberschuss von Natronlauge unlöslich macht. Nachdem man das Natronsalz verschiedene Male in Wasser umkrystallisirt hat, wird es durch eine Säure zersetzt und hierdurch der Farbstoff in Freiheit gesetzt. Dieser wird so lange durch oftmaliges Umkrystallisiren in Chloroform gereinigt, bis die Krystalle beim Färben dieselben Resultate liefern als die Mutterlauge. Das Product, im Vacuum bei 100° getrocknet, hat bei der Analyse Zahlen geliefert, die der Zusammensetzung des einfach Nitralizarins, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, entsprechen. Das Nitralizarin*, das aus dem Chloroform krystallisirt, welches sein eigentliches Lösungsmittel zu sein scheint, zeigt sich in Gestalt orangefarbiger Flitter mit grünlichem Schimmer; es ist etwas in heissem Wasser löslich, welches es färbt, sowie in den verschiedenen neutralen Lösungsmitteln, auch in Essig- und Schwefelsäure. Es sublimirt, indem es sich theilweise zersetzt; zu gleicher Zeit bilden sich gelbe Flitter mit grünlichem Schimmer und rothe Nadeln; letztere färben wie das Alizarin; seine alkalische Lösung ist roth bis violet; beim Färben sättigt es die Mordants im destillirten Wasser; fügt man ein Aequivalent essigsauren Kalk hinzu, so wird die Ausbeute etwas vermehrt; der doppeltkohlensaure Kalk schlägt es aus dem Bade vollständig nieder; die Fällung wird durch einen Strom Kohlensäure verlangsamt, welche

---

* Am vergangenen 2. März schickte dem Vf. Müller unter dem Namen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, ein Product mit der Etiquette: Alizarin-Orange, das weiter nichts als eben das Nitralizarin ist, dessen industrielle Darstellung diesem Hause gelungen ist.

den einmal gebildeten Kalklack nicht weiter zersetzt. Es verhält sich also nicht so wie das Alizarin, von dem es kommt, sondern nähert sich dem Purpurin, obgleich es mit Basen Verbindungen bildet, die viel beständiger als das Purpurin sind. Die Widerstandsfähigkeit des Kalklackes der Kohlensäure gegenüber erlaubt die Anwesenheit des Alizarins zu erkennen, wenn es mit der Stickstoffverbindung vermischt ist. Zu dem Zwecke bereitet man ein Bad aus so viel doppeltkohlensaurem Kalk, dass er gerade hinreicht, die beiden Farbstoffe zu fällen und, kocht; die Kohlensäure entweicht, die Kalklacke bilden sich; von der vollständigen Fällung überzeugt man sich, indem man ein Stück gebeiztes Zeug hineinhält, welches beim Herausziehen vollkommen ungefärbt erscheinen muss. Dann lässt man einen Strom Kohlensäure durch das Bad, der das Alizarin in Freiheit setzt; die Gegenwart dieses Farbstoffes erkennt man leicht beim Eintauchen einer gebeizten Probe an den charakteristischen Farben, die es den Mordants ertheilt. Das Nitralizarin färbt Eisenoxyd nahe dem 3 violet $^3/_{10}$ schwarz nach Chevreul's Farbenkreisen und die Thonerde dem 4 orangeroth. Letztere Farbe ist äusserst brillant und gewinnt, wie das Krapproth, durch die Operationen des Avivirens.

Da sich Stickstoffverbindungen durch passende Reductionsmittel leicht in Amidverbindungen überführen lassen, so hat Vf. Versuche in diesem Sinne angestellt. Er hat die alkalische Lösung des Nitralizarins mit Phosphor behandelt. Die Farbe der Lösung verändert sich allmälig; die Anfangs violette Farbe geht über in Blau, Grün und schliesslich Gelb. Unterbricht man die Operation in dem Augenblicke, wo die Flüssigkeit gerade rein blau ist, so lässt sich ein Stoff abscheiden, der die Thonerde-Mordants granatfarbig färbt; lässt man dagegen den chemischen Process sich beenden, so erhält man eine Substanz, die die Thonerdebeizen catechubraun färbt. Vf. hat seine Untersuchungen in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt, da es ihm vor Allem nur daran lag, die Zusammensetzung und hauptsächlichsten Eigenschaften des Nitralizarins festzustellen, dessen Bildung unter so besonderen Bedingungen Statt findet. Die Classe der Stickstoffverbindungen enthält mehrere Körper, die gelbe oder orangefarbige Färbmittel liefern, wie z. B. die Pikrinsäure. Sie haften jedoch nur an Wolle und Seide; das Nitralizarin ist der einzige Repräsentant der Classe Färbmittel, die sich an die gebeizte Pflanzenfaser heftet, und dieser Eigenthümlichkeit, eine feste und glänzende Farbe zu liefern, wird sie vielleicht dereinst nützliche Anwendungen verdanken. (Bull. Soc. d'Ind. de Mulhouse; auch C. r. **82**, 1455.)

In einer folgenden Mittheilung erwähnt Vf., dass W. Perkin (1875. 564) bereits durch Behandlung von Diacetylalizarin mit Salpeters. ein Nitroderivat des Alizarins, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, erhalten habe, welches die Eigenschaft besitzt, Thonerdebeizen roth und Eisenbeizen rothviolet zu färben. Hiernach könnte dasselbe wohl identisch mit dem oben beschriebenen sein. (C. r. **83**, 73.)

H. Weidel, Ueber das *Cinchonin*. Vor einiger Zeit hat Vf. vier Säuren (1874. 357) beschrieben, welche er als Producte der Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure erhalten hatte. Es war fast der schwierigste Theil der Untersuchung gewesen, für diese völlig neuen Substanzen die passenden Trennungs- und Reinigungsmethoden aufzufinden, und bei seinen fortgesetzten Bemühungen in dieser Richtung musste er sich überzeugen, dass er trotz aller bisher angewendeten Vorsicht, sich keines der wesentlichsten Zersetzungsproducte entgehen zu lassen, dennoch eines übersehen hatte, welches sich ebenso constant wie die anderen bereits abgehandelten bildet, u. welches daher noch nachträglich beschrieben werden soll. Dasselbe befindet sich in den Mutterlaugen, aus welchen die letzten Mengen Cinchoninsäure und der Cinchomeronsäure erhalten worden waren. Um diese, durch blosse Krystallisation nicht mehr abscheidbaren letzten Mengen der genannten Säuren zu gewinnen, waren diese Laugen mit Ammoniak genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt worden. Der Silberniederschlag enthält nun nicht nur, wie früher angegeben wurde, Chinchoninsäure und Cinchomeronsäure, sondern auch eine dritte neue Verbindung, deren Löslichkeitsverhältnisse es erklärlich machen, dass sie damals nicht gleich gefunden wurde. Es wurde dieser Silberniederschlag mit Wasser angerührt und mit Salzsäure zersetzt. Aus dem von Chlorsilber befreiten Filtrat schieden sich nach dem Concentriren die beiden Säuren krystallinisch ab; zuletzt aber hinterblieb eine dickliche braune Mutterlauge, die nicht mehr krystallisationsfähig schien, und in der Vermuthung, sie verdanke ihre Beschaffenheit nur einem Reste nicht weiter definirbarer Zersetzungsproducte, wie sie als „Verunreinigungen" bei solchen Operationen aufzutreten pflegen, wurde sie bei Seite gestellt. Sie hatte so wenigstens 6 Monate gestanden, hatte sich zwar noch dunkler gefärbt, ohne aber etwas Krystallinisches abzusetzen. Nach dieser Zeit beobachtete man eine spärliche Ausscheidung von kleinen Krystallkörnern, welche sich beim öfteren Umrühren der Masse so vermehrten, dass nach einigen weiteren Wochen an deren Trennung von der schmierigen zähen Lauge gegangen werden konnte. Da die Krystalle sich in Alkohol unlöslich erwiesen, während die Lauge in demselben sich löslich zeigte, hatte es keine Schwierigkeit, sie zunächst als ein noch sehr gefärbtes Krystallmehl zu erhalten, welches so lange mit Alkohol behandelt wurde, als dieser sich noch färhte. Bei ihrer überaus grossen Löslichkeit in Wasser liess sich die Substanz nicht umkrystallisiren, zumal beim

Stehen einer solchen wässrigen Lösung eine theilweise Zersetzung unter Braunfärbung eintritt. Auch eine Behandlung mit Thierkohle führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Am besten erwies sich zu ihrer Reinigung das Umkrystallisiren aus einer concentrirten wässerigen Lösung, der man einen bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt hat, wodurch die Substanz krystallisationsfähiger wird und nach anhaltendem Waschen mit Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Nach mehreren derartigen Operationen wurde dieselbe als ein weisses krystallinisches Pulver von ungeheuerer Löslichkeit in Wasser erhalten. Dieselbe wurde gleich Anfangs als die salzsaure Verbindung eines stickstoffhaltigen, sich sowohl mit Basen als Säuren verbindenden Körpers erkannt. Die reine Substanz, bei 110° getrocknet, der Analyse unterworfen, ergab die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_5 + HCl$. Die dieser Verbindung zu Grunde liegende Basis rein abzuscheiden, ist ihrer grossen Veränderlichkeit wegen ausserordentlich schwer. Sie ist in Wasser löslich und wird deswegen aus den Lösungen ihrer Salze durch stärkere Basen nicht abgeschieden. Vf. versuchte sie durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd zu gewinnen. Beim Einbringen eines Silberoxydschlammes in dessen Lösung entstand Chlorsilber, während zugleich Silber in Lösung ging. Das Filtrat schied schon beim Stehen etwas reducirtes Silber aus, und nachdem man es, mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelsilber getrennt hatte, erhielt man eine schon durch den Schwefelwasserstoffeinfluss etwas gebräunte Lösung, die, selbst unter der Luftpumpe eingedampft, immer dunkler wurde und zuletzt nach langem Stehen erst spärlich Krystalle ansetzte, die von der braunen dicken Mutterlauge kaum ganz zu befreien waren. Die Richtigkeit der oben angegebenen Formel hat Vf. durch eine Reihe von Salzen, die aus der salzsauren Verbindung dargestellt wurden, controlirt. — *Platindoppelbindung.* Versetzt man eine nicht zu verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des vorigen Salzes mit Platinchloridlösung, so erscheint sogleich ein gelblicher, zunächst flockiger Niederschlag, der nach einigem Verweilen in der Flüssigkeit ganz krystallinisch wird. Er ist ziemlich schwer löslich, lässt sich mit Wasser gut waschen. Die Platinverbindung stellt im getrockneten Zustande ein krystallwasserfreies gelbes Pulver dar, welches aus kleinen prismatischen Krystallkörnern besteht. Das bei 115° getrocknete Salz hat die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_5 + 2HCl + PtCl_4$. — *Salpetersaures Salz.* Diese schön krystallisirte Verbindung erhielt man durch Umsetzung einer Lösung des salzs. Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, Abfiltriren des Chlorsilbers, Entsilbern des Filtrates mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen. Es bildet zu Krusten verwachsene, ziemlich grosse, glänzende, licht bernsteingelbe, prismatische Krystalle von grosser Löslichkeit in Wasser. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_5 + NHO_3$. Mit Salpetersäure kann dieses Salz im zugeschmolzenen Rohre bis auf 180° erhitzt werden, ohne dass dasselbe irgendwie verändert würde. — *Schwefelsaures Salz.* Erhalten durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit schwefelsaurem Silberoxyd. Dasselbe stellt mikroskopisch kleine, weisse, krystallwasserfreie Nadeln dar, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Bei 110° getrocknet und analysirt wurde gefunden $2(C_{16}H_{18} + N_2O_5) + 3H_2O_4$. Die bemerkenswertheste Eigenschaft der freien Base, die sie auch mit ihren Salzen theilt, ist, dass sie in concentrirter Lösung schon in der Kälte, in verdünnter beim Erhitzen eine Fehling'sche Kupferlösung mit derselben Leichtigkeit reducirt, wie Traubenzucker. Es ist darum nicht zu zweifeln, dass hier dieselbe Substanz vorliegt, welche schon Caventon und Wilm (Ann. Suppl. 7. 247; C.-Bl. 1869. 673) durch die Einwirkung des übermangansauern Kalis auf das Cinchonin erhalten hatten, aber nicht rein darzustellen vermochten. Sie sagen in ihrer Abhandlung: „Die hauptsächlichsten Producte der Reaction sind: 1. Eine von uns als Cinchonetin bezeichnete, indifferente Verbindung, welche sich sowohl mit den Basen als mit den Säuren vereinigt, ohne jedoch gut bestimmte Verbindungen zu geben. 2. Eine gut krystallisirende Säure, welche wir als Carbocinchoninsäure bezeichnen. 3. Eine Substanz, welche auf weinsaures Kupferoxydkali reducirend einwirkt." Und zum Schlusse heisst es: „Was die, das weinsaure Kupfer in alkalischer Lösung reducirende Substanz betrifft, so haben wir sie noch nicht in reinem Zustande isolirt, aber wir sind auf dem Wege dazu; ihre concentrirte Lösung bewirkt die Reduction schon in der Kälte. Sie ist offenbar das Product einer unvollständigen Reaction." Die Menge dieser Substanz und ihrer Verbindungen, die Vf. erhalten hatte, erlaubten auch vorläufig nicht mehr festzustellen, als ihre empirische Formel ($C_{16}H_{18}N_2O_5$). Diese aber scheint eine Stütze der Ansicht zu sein, welche Verf. in seiner früheren Abhandlung über die Constitution des Cinchonins durch die Formel: $\begin{vmatrix} CH_2—CH—C_9H_9N \\ | \quad\quad | \quad 0< \\ CH_2—CH—C_9H_9N \end{vmatrix}$ ausgedrückt hat. Es lässt sich aus dieser erkennen, dass durch eine secundäre Reaction bei der Oxydation die Gruppen $2(C_9H_9N = C_{16}H_{18}N_2$ abgetrennt und zu der neuen Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_5$, wahrscheinlich unter völliger Zerstörung des Restes, oxydirt werden.

Vf. war in der Lage, die mit dem Cinchonin ausgeführten und beschriebenen Versuche

auch mit dem isomeren *Cinchonidin** wiederholen zu können, von welchem Fr. Jobst und C. F. Böhringer ansehnliche Quantitäten zur Verfügung gestellt hatten; die mit grosser Sorgfalt vorgenommene Darstellung und der Vergleich der Oxydationsproducte des Cinchonidins hat gezeigt, dass der Process in allem und jedem so verläuft, wie beim Cinchonin. Man erhielt genau dieselben Producte, wie von diesem und eine Einsicht in den Grund der Isomerie dieser beiden Basen lässt sich auf diesem Wege nicht gewinnen. (Wien. Sitzungsb. **72**. 484; C.-Bl. 1874. 549.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. A. Flückiger, Ueber das *Oel der Iriswurzel.* Das flüchtige Oel dieser Wurzel enthält ein vermeintliches Stearopten, welches nach des Vf's. Untersuchungen nichts Anderes als *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, ist. (Arch. Pharm. [3] **8**. 481.)

R. Sachsse, Ueber das *Xanthophyll.* Nach G. Kraus (die Chlorophyllfarbstoffe, S. 78) lässt sich das Chlorophyll in alkoholischer Lösung durch Schütteln mit Benzol in zwei Farbstoffe zerlegen, von welchen der eine, blaugrüne, hierbei in das Benzol übergeht, während der andere, gelbe, zuletzt in der alkoholischen Flüssigkeit übrig bleibt. Den letzteren nennt Kraus bekanntlich Xanthophyll. Er ist optisch charakterisirt durch das Fehlen der Bänder im weniger brechbaren Theil des Spectrums und durch das Auftreten dreier Bänder im brechbareren Theil, die nach ihrer Lage mit den Bändern V—VII des unentmischten Chlorophylls übereinstimmen. Namentlich ist das der Fall mit dem mit F beginnenden Bande des Xanthophylls, welches mit dem Bande V des Chlorophylls durchaus identisch ist, während die übrigen Bänder des Chlorophylls, VI und VII, durch Uebereinanderlagerung der Bänder des Xanthophyllspetrums mit denen des Spectrums des blaugrünen Bestandtheils (Kyanophylls) zu Stande kommen. Gegen die Angaben von Kraus, soweit sie die Möglichkeit, das Chlorophyll in zwei Farbstoffe zu zerlegen, und das Chlorophyllspectrum als Uebereinanderlagerung der Spectren dieser beiden Farbstoffe aufzufassen, behaupten, ist Pringsheim (Chem. C.-Bl. 1876 217) aufgetreten. Derselbe bestreitet die Möglichkeit, einen gelben Alkoholantheil aus dem Chlorophyll isoliren zu können, dem die Bänder der weniger brechbaren Seite fehlen. Man bemerkt nach dem Genannten in allen Fällen im Spectrum des Xanthophylls ausser den drei Bändern der drehbaren Hälfte mindestens noch Band I des Chlorophylls, ja das letztere lässt sich sogar noch länger verfolgen, als die ersteren, d. h. es wird noch in Lösungen von so geringem Farbstoffgehalte sichtbar, dass bei ihnen die Bänder in Blau gar nicht mehr hervortreten. Diesen Beobachtungen entsprechend ist das Xanthophyll von Kraus für Pringsheim kein isolirter Farbstoff des Chlorophylls, sondern ist gewöhnliches unentmischtes Chlorophyll, nur in sehr verdünnter Lösung beobachtet. Ebensowenig erkennt übrigens Pringsheim den zweiten Farbstoff von Kraus, das Kyanophyll, an. Das Kyanophyllspectrum ist ebenfalls das normale Chlorophyllspectrum, nur mit dem Unterschiede, dass die sämmtlichen Bänder durch die Einwirkung des Lösungsmittels, Benzol, etwas nach der rechten Seite verschoben sind.** Verf. hat den Versuch von Kraus wiederholt und mit demselben Resultate wie Pringsheim. Schüttelt man eine alkoholische Lösung des Chlorophylls mit Benzol, so trennt sich, sofern der Alkohol genügend mit Wasser verdünnt ist, die Mischung nach dem Schütteln in die obere blaugrüne Benzolschicht und die untere in Vergleich mit jener gelb erscheinende alkoholische Schicht. Es ist Vf. aber auch bei oft wiederholtem Schütteln mit frischen Portionen Benzol nicht möglich gewesen, aus dem Spectrum der alkoholischen Lösung das Band I des Chlorophylls zu entfernen, und die Bänder der brechbareren Hälfte allein beobachten zu können. Das Band I blieb, wie dies auch Pringsheim gesehen, länger, also bei stärkerer Verdünnung sichtbar als die Bänder in Blau und Violet. Durch eine kleine Modification des Kraus'schen Verfahrens kann man aber doch einen gelben Farbstoff erhalten, der die Eigenschaften des Xanthophylls von Kraus besitzt. Statt des Benzols wendet man besser das sog. Benzin aus Petroleum an. Vf. benutzte ein solches unter dem Namen „leichtes Benzin" käufliches von dem spec. Gew. 0,714. Eine solche Flüssigkeit mischt sich schon mit Spiritus von 90° Tr. nur wenig. Schüttelt man eine alkoholische Chlorophyllösung mit diesem Benzin, so sondert sich die Masse fast augenblicklich in eine oben schwimmende dunkelgrün gefärbte Benzinlösung und eine unten sich absetzende alkoholische Lösung,

---

* Nach passender Reinigung gab dasselbe nicht die Chininreaction, die alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links $[\alpha]\gamma = 143° 15'$. Die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$.

** Da das Benzol ein stärkeres Dispersionsvermögen besitzt als der Alkohol, so wird nach dem bekannten Kundt'schen Satze der Einfluss des Lösungsmittels sich eher durch Verschiebung in der entgegengesetzten Richtung geltend machen, d. h. die Bänder müssen in Benzollösungen stärker nach der weniger brechbaren Seite verschoben erscheinen, als in der alkoholischen Lösung.

deren Farbe im Vergleich zu der ersteren entschieden gelb ist. Hebt man die Benzinlösung ab, und wiederholt man den Versuch mit frischem Benzin, so ist das Resultat das gleiche. Man kann so 5—6 Mal mit immer erneuten Quantitäten Benzin schütteln und erhält immer eine im Vergleiche mit der alkoholischen Lösung deutlich grün gefärbte obere Schicht. Setzt man das Schütteln mit Benzin aber noch weiter fort, so kehrt sich endlich das Verhältniss um. Man erhält eine aufschwimmende rein gelbliche Benzinlösung, mit welcher im Vergleich die alkoholische Flüssigkeit deutlich grüngelb erscheint. Die spectroskopische Untersuchung zeigt in der unteren alkoholischen Lösung immer noch Band I und die Streifen der Endabsorption, in stärkeren Schichten die übrigen Bänder des Chlorophylls. In der gelblichen Benzinlösung sieht man dagegen bei gewisser Schichtenstärke von Band I nichts mehr. Die Beobachtungen geschahen mit Hülfe des Sorby-Browning'schen Mikrospectralapparates. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht: Bei 45 Mmtr. Schichtenstärke sieht man unter Anwendung directen Sonnenlichts die Frauenhofer'schen Linien A und B deutlich leer, d. h. ohne Spur des dazwischenliegenden Bandes I. Von F an liegen drei Bänder gleicher Intensität und nahezu gleicher Breite. Das erste derselben beginnt mit F, das zweite liegt in der Mitte zwischen F und G, das dritte nimmt von G an das Ende hinweg. Bei 90 Mmtr. Schichtenstärke ist die Erscheinung noch genau dieselbe. Bei 180 Mmtr. treten zuerst zwischen B und C Spuren von Band I sehr schwach hervor, die Endabsorption von F an ist aber bereits continuirlich geworden. Bei 350 Mmtr. endlich sieht man Band I deutlich, aber immer noch schwach, die Bänder II, III und IV des Chlorophylls sind nicht sichtbar, und die Endabsorption ist selbstverständlich continuirlich. Nach diesen Erscheinungen ist also der gelbe Farbstoff nicht mehr unentmischtes Chlorophyll, da ihm eins der charakteristischsten Merkmale desselben, nämlich die grösste Absorptionsfähigkeit der zwischen B und C liegenden Strahlen fehlt Der in Rede stehende Farbstoff besitzt vielmehr die grösste Absorptionsfähigkeit für die brechbareren Strahlen, da diese noch deutlich bei Schichtenstärken absorbirt werden, bei welchen die Strahlen zwischen B und C ungehindert hindurchgehen. Will man das Auftreten von Band I bei grosser Stärke der durchstrahlten Schicht als wesentliches, nicht durch Verunreinigungen bedingtes Merkmal des gelben Farbstoffs ansehen, so gehört derselbe zu den neuerdings von Pringsheim aufgestellten Chlorophyllmodificationen, die sich durch den Wechsel in der Intensität der Absorptionsbänder bei gleichbleibender Lage von dem gewöhnlichen Chlorophyll unterscheiden. Der gelbe Farbstoff, der sich auf diese Weise aus dem Chlorophyll isoliren lässt, besitzt alle Merkmale des Xanthophylls von Kraus und Verf. glaubt daher, dass diese von Kraus aufgestellte Species einstweilen aufrecht erhalten werden muss. Es lässt sich thatsächlich aus dem Chlorophyll ein Farbstoff in Benzinlösung isoliren, der die Bänder der brechbareren Seite, namentlich auch das mit F beginnende Band deutlich zeigt, während die Bänder des rothen Endes entweder fehlen oder nur äusserst schwach auftreten. Auch der in die ersten Portionen des Benzins übergehende dunkelgrüne Bestandtheil, das Kyanophyll von Kraus, zeigt alle Eigenschaften, die Kraus angegeben, namentlich fehlt ihm auch das Band auf F. Da beide Farbstoffe in Benzinlösung beobachtet werden können, der Einfluss des Lösungsmittels auf das Spectrum also in beiden Fällen gleich ist, so kann das Fehlen des Bandes auf F in dem einen Falle nicht durch den Einfluss des Lösungsmittels erklärt werden, da es in dem anderen Falle trotz des Lösungsmittels deutlich fortbesteht. (Sitzungsber. d. Naturforsch. Ges. z. Leipzig 1876. 36.)

R. Sachsse, Ueber das *Chlorophyll der Coniferen-Finsterkeimlinge.* Die Coniferen nehmen bekanntlich insofern unter allen Pflanzen eine eigenthümliche Stellung ein, als sie ihr Chlorophyll auch in einem unseren Augen völlig lichtlos erscheinenden Raume ausbilden können. Es war daher zu untersuchen, ob das unter diesen eigenthümlichen Umständen gebildete Chlorophyll mit dem gewöhnlichen Chlorophyll vollständig identisch sei. Kocht man die ergrünten Finsterkeimlinge ohne Weiteres mit Alkohol aus, so erhält man eine Lösung, die das gewöhnliche Chlorophyllspectrum zeigt, alle Bänder desselben in der richtigen Lage und der richtigen Reihenfolge der Intensität. Bei stärkerer Concentration ist die Endabsorption continuirlich, bei schwächerer lässt sie sich in die drei bekannten Streifen auflösen. Auffallend erscheint höchstens die im Vergleiche zu den Spectren von Chlorophyll anderer Herkunft etwas geringere Intensität des mit F beginnenden Bandes V. Es würde das, in der Auffassung von Kraus ausgedrückt, ein stärkeres Zurücktreten des Xanthophylls im Vergleich zum Kyanophyll andeuten. Die Lösung des Coniferenchlorophylls besitzt grosse Neigung, in modificirtes Chlorophyll überzugehen. Schon nach kurzer Zeit werden dessen Merkmale sichtbar, III verschwindet, IVa und IVb treten auf, II rückt D nahe, und I wird scheinbar nach dem rothen Ende verschoben. Kocht man die Coniferen-Finsterkeimlinge vor der Extraction mit Alkohol erst, wie das bei der Darstellung von Chlorophyll aus anderen Pflanzen zu geschehen pflegt, mit Wasser aus, so erhält man sofort modificirtes Chlorophyll. (Sitzungsber. d. Naturforsch. Ges. z. Leipzig 1876. 39.)

L. Pasteur, Notiz über die *Gährung* mit Bezug auf die kritischen Bemerkungen von Brefeld und Traube. Bekanntlich hat Brefeld sowohl wie Traube Einwendungen gegen die Pasteur'schen Versuche erhoben, obgleich beide aus verschiedenen Motiven (1874, 101.

265. 535. 645). Beide sind über die Interpretation der Thatsachen nicht einig, besonders über den Punkt, ob das Leben der Hefe, wie Pasteur annimmt, in sauerstofffreien Medien sich entwickeln könne, und ob es wahr sei, dass die Gährung diese Manifestation des Lebens ohne Luft begleite. Vf. hat dann später (1875. 185) Versuche mitgetheilt, welche für seine Ansicht beweiskräftig erschienen, wobei er zugleich auf die Umstände hinwies, welche die abweichenden Resultate in Brefeld's und Traube's Versuchen veranlasst haben möchten. Jetzt theilt nun Pasteur mit, dass er von Brefeld eine Zuschrift erhalten habe, in welcher dieser ausspricht, dass nach neueren Versuchen mit mucor racemosus er sowohl wie Traube sich im Irrthume befunden haben; jene Versuche haben gezeigt, dass sich allerdings die Hefe ohne freien Sauerstoff entwickeln könne. (C. r. **82**. 1078.)

G. Hüfner, Ueber eine neue einfache Versuchsform zur Entscheidung der Frage, ob sich *niedere Organismen bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoffe* entwickeln können. Die Versuche des Verf's. bejahen diese Frage ebenfalls, so dass das wiederholt aufgestellte Dogma: „ohne Sauerstoffathmung (im gewöhnlichen Sinne) sei das Leben irgend eines Organismus überhaupt unmöglich" als widerlegt angesehen werden darf. Die Versuche beweisen die Vermehrung von Fäulniss erregenden Bakterien in einem ausgekochten und nachher zugeschmolzenen Kölbchen, dessen Inhalt nur aus Wasser und fein zerhackten Fibrinflocken bestand. Diese ursprünglich klare Flüssigkeit in dem völlig luftfreien Kolben war nach 2 Wochen trübe und missfarbig geworden; man beobachtete einen schwachen Bodensatz, der unter dem Mikroskop zahlreiche theils noch lebende, theils bereits abgestorbene Bakterien zeigte. Dabei hatte sich etwas Gas entwickelt, welches aus Kohlensäure (57,34 und 77,72 p. c.) und Wasserstoff (42,66 und 22,28 p. c.) bestand. Die Gasmenge betrug beim ersten Versuche 24,87 und beim zweiten 22,73 C.-C. Die Fäulniss erregenden Organismen hatten sich also in beiden Fällen, bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoffe, nicht allein zahlreich vermehrt, sondern sie hatten auch ohne Mithülfe dieses Körpers eine sehr beträchtliche Arbeit geleistet. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 475.)

Boussingault, *Vegetationsversuche mit Mais* in einer kohlensäurefreien Atmosphäre. (Journ. Pharm. Chim [4] **23**. 408.)

E. Fremy und **P. P. Dehérain**, Untersuchungen über die *Cultur der Zuckerrüben*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 401.)

J. L. W. Thudichum und **C. T. Kingzett**, Ueber *Hämin, Hämatin und eine phosphorhaltige Substanz in den Blutkörpern*. Hämin, welches nach der (modificirten) Methode von Wittich dargestellt war, enthielt ausser chlorwasserstoffsaurem und freiem Hämatin noch eine phosphorhaltige Substanz, welche mit Cadmiumchlorid eine Verbindung von der Formel $C_{76}H_{164}N_8P_2O_{14}(CdCl_2)_3$ gab. Das hierbei entstandene Hämatin enthielt 9,8 p. c. Eisen, wodurch die Behauptung von Paquelin und Jolly, dass das Hämatin kein Eisen enthalte, widerlegt wird. (Chem. N. **33**. 237.)

E. Salkowski, Bildung von *Allantoin aus Harnsäure im Thierkörper*. Im Verfolge seiner Arbeiten über die Bildung des Harnstoffs im Organismus hat Vf. auch das Verhalten von mit der Nahrung zugeführter Harnsäure aufs Neue in Betracht gezogen. Da alle bisherigen Beobachter das Vorkommen von Allantoin in dem nach Harnsäurefütterung entleerten Harn in Abrede stellen, vielmehr angeben, dass die Harnsäure in Harnstoff und Oxalsäure übergehe, so ging Vf. zunächst darauf aus, diese letzte Angabe sicher zu stellen (dieselbe stützt sich nur auf quantitative Bestimmungen des Harnstoffs mit Quecksilberlösung, bietet also, wie man leicht sieht, keine hinreichende Sicherheit). Er hat zur Feststellung der Harnstoffzunahme in diesen, wie in allen anderen Versuchen, die Bunsen'sche Methode angewendet, nachdem er sie in entsprechender Weise erweitert und modificirt hatte. Die Bunsen'sche Methode gründet sich bekanntlich darauf, dass Harnstoff durch ammoniakalische Chlorbariumlösung bei hoher Temperatur — Vf. wählte 220—230° — im zugeschmolzenen Rohre in kohlensaures Ammoniak übergeführt wird. Der gebildete kohlensaure Baryt erlaubt einen Schluss auf die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs. Allein der Einwirkung dieses Reagens unterliegt auch eine Reihe normal oder unter gewissen Bedingungen im Harne vorkommender Körper, so das Kreatinin und Kreatin, die Harnsäure, das Allantoin (Claus, 1874), die Uramidosäuren u. s. w. Alle diese geben CO_2 und NH_3, das Allantoin gleichzeitig Oxalsäure u. s. w.; Harnstoff kann durch diese Reaction erst dann als nachgewiesen gelten, wenn man feststellt, dass bei der Zersetzung $2NH_3$ auf $1CO_2$ entsteht; jede Aenderung dieses Verhältnisses deutet auf andere Substanzen hin. Sehr zweckmässig ist ausserdem die Bestimmung der Alkalescenz der Reactionsflüssigkeit vor und nach dem Erhitzen: sie darf sich nicht ändern, wenn es sich in der That um Harnstoff handelt, wohl aber ändert sie sich in der verschiedensten Weise, wenn neben dem Harnstoff noch andere Substanzen in der Flüssigkeit enthalten sind, die der Zersetzung unterliegen. Um alle diese Zwecke zu erreichen, benutzte Verf. eine gesättigte wässrige Chlorbariumlösung mit einem Zusatze von 15 bis 20 C.-C. 30procentiger Natronlauge pro Liter. Handelt es sich um Harn, so werden gleiche Volumen Harn und alkalische Barytlösung gemischt, nach einigen Minuten filtrirt, in 15 C.-C. des Filtrates die

Alkalescenz durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalsäure festgestellt, andere 15 C.-C. schnell eingeschlossen. Beide Operationen lassen sich bei einiger Uebung ausführen, ohne dass die Harnbarytmischung die geringste Trübung durch ausgeschiedenen $BaCO_3$ zeigt. Das Rohr wird alsdann ca. 4 Stunden erhitzt, geöffnet, $BaCO_3$ herausgespült, schnell abfiltrirt und nachgewaschen, im Filtrat und Waschwasser die Alkalescenz mit $^1/_{10}$ Normalsäure bestimmt, alsdann noch einige Tropfen Säure hinzugesetzt, eingedampft und die Menge des gebundenen NH_3 durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. ermittelt. Der kohlensaure Baryt wird getrocknet und gewogen, ev. in einem Theile die CO_2 bestimmt, die salzsaure Lösung aber jedenfalls auf Oxalsäure untersucht. Man kann auch den ausgewaschenen $BaCO_3$ direct in HCl lösen, diese Lösung mit der durch Ausspülen des Rohres mit verdünnter HCl erhaltenen vereinigen, das Barium als $BaSO_4$ bestimmen und das Filtrat von $BaSO_4$ auf Oxalsäure untersuchen. Die Differenz der beiden alkalimetrischen Bestimmungen beträgt beim Harne nur 2 bis $2^1/_2$ C.-C. $^1/_{10}$ Säure. Zum Theil ist die Alkalescenzabnahme in einem unvermeidlichen Fehler begründet: ein Entweichen von etwas NH_3 aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit ist nicht ganz zu vermeiden, indessen handelt es sich beim Harn wohl nicht allein um Ammoniakverlust, sondern wahrscheinlich auch um eine geringfügige Säurebildung, für die sich mehrere Möglichkeiten denken liessen. Die Alkalescenzabnahme ist nämlich bei Zersetzung reiner Substanzen noch geringer. Die so modificirte Methode kann als eine Art indirecter Elementaranalyse angesehen werden. Sehr zweckmässig ist es, neben dieser Harnstoffbestimmung noch einen Theil des Harns abzudampfen, mit Salpetersäure zu fällen u. s. w. Auch muss, wenn nicht die Gesammtschwefel-, so mindestens die Schwefelsäureausscheidung stets controlirt werden. Nach diesen Methoden stellte Vf. zunächst einen Fütterungsversuch an einem Hunde an, der 12 Tage umfasste. Die Menge der im Darmkanale resorbirten Harnsäure ist stets nur gering, so dass das Plus an N im Harn durchschnittlich nur $1^1/_2$ Grm. per Tag beträgt. Im Uebrigen sprachen die Versuchsresultate für die von alten Autoren angegebene Bildung von Harnstoff aus Harnsäure; abweichend war indessen die stärkere Abnahme der Alkalescenz der Flüssigkeit; während dieselbe sonst nur 2 C.-C. $^1/_{10}$ Lauge betrug, ergab sich an den Fütterungstagen eine Säurebildung von 6 bis 7 C.-C. $^1/_{10}$ Normalsäure. Zieht man die von Claus für die Zersetzung des Allantoins durch Alkalien gegebene Fermel in Betracht, so ergiebt sich ein Ueberschuss von Säure bei der Zersetzung. 3 Moleküle Allantoin geben nach ihm $12NH_3$, $6CO_2$, 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure. 3 Mol. Allantoin würden also Säure liefern, entsprechend 5 Mol. Natriumhydrat. Die Versuche, die Vf. angestellt, nähern sich diesem theoretischen Verhältnisse, bleiben indessen etwas dagegen zurück, durchschnittlich bildete 0,01 Grm. Allantoin bei der Zersetzung mit alkalischer Chlorbariumlösung 1 C.-C. $^1/_{10}$ Normalsäure. Es war nun offenbar das Nächstliegende, die Säurebildung auf die Anwesenheit von Allantoin im Harne zu beziehen. In der That krystallisirte beim Einengen des Harns auf $^1/_4$—$^1/_8$ des Volumens im Laufe eines Tages Allantoin heraus, ja bei einem 2. Hunde trat an einigen Tagen sogar Allantoin in Form eines Sedimentes auf. Wie beträchtlich die aus der Harnsäure gebildeten Mengen sind, geht aus folgender Angabe hervor. Aus dem Harne eines Hundes, der an 2 Tagen jedesmal 4 Grm. Harnsäure erhielt, konnte 1,42 Grm. Allantoin (einmal umkrystallisirt) dargestellt werden. Dasselbe ist durch Elementaranalysen, sowie durch krystallographische Messungen, als mit dem aus Harnsäure dargestellten identisch erwiesen. Im Ganzen ist die Darstellung des Allantoins an etwa 20 Tagen vorgenommen, so dass sie als völlig feststehend und regelmässig angesehen werden kann. — Oxalsäure fand sich nur in sehr geringer Menge im Harne, Harnsäure in Spuren. — Ob neben dem Allantoin noch Harnstoff gebildet wird, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Berechnet man aus der gebildeten Säuremenge die Menge des Allantoins, so bleibt diese Zahl allerdings nicht unbeträchtlich hinter der aus der Bunsen'schen Bestimmung abgeleiteten Stickstoffmenge zurück, indessen ist die Differenz doch nicht gross genug, um einen sicheren Schluss darauf zu bauen. Auch die directe Ausfällung von salpetersaurem Harnstoff gab keine entscheidenden Resultate. Versuche an Menschen und Pflanzenfressern sind noch im Gange. Zum Schlusse weist Verf. noch darauf hin, dass diese modificirte Methode ein Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein scheint, um zu untersuchen, ob bei Allgemeinerkrankungen oder experimentellen Eingriffen abnorme Stoffwechselproducte im Harne oder in den Geweben auftreten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 719.)

J. A. Wanklyn, Ueber *langsame Verbrennung in porösen Körpern.* Vf. hat gefunden, dass eine poröse kieselhaltige Kohle, wie sie von der „Silicated Carbon Filter Company" geliefert wird, im hohen Grade das Vermögen besitzt, organische stickstoffhaltige Körper, welche im Wasser gelöst sind, zu oxydiren. Vergleichende Versuche mit einem an solchen Verbindungen reichen Wasser, mit verdünnten Lösungen von Harn und Milch bestätigten dies. Man bediente sich zu diesen Versuchen einer 4 Zoll dicken Filtermasse aus derartiger Kohle. Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt ziemlich rasch, da 2—3maliges Filtriren genügte, um sie zu beseitigen, während in einer Minute 225 C.-C. Wasser durch das Filter liefen. (Chem. N. **33**. 243.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. N. Hartley, Ueber die in *Mineralien eingeschlossene Kohlensäure.* Vf. beschreibt zunächst die Methode, welche er zur Bestimmung des kritischen Punktes angewendet hat und dann einen am Mikroskope anzubringenden Apparat, welcher gestattet, den Krystall einem Strome heisser Luft auszusetzen und die Doppelbrechung im Quarze und anderen Krystallen durch ein Nicol'sches Prisma zu beseitigen. Hiernach giebt Vf. eine Tabelle über die Bestimmung des kritischen Punktes an 15 verchiedenen Mineralien. Derselbe ist nicht überall gleich und weicht von dem durch Andrews für reine Kohlensäure bestimmten etwas ab. Vf. ist der Ansicht, dass diese Abweichung von beigemengtem Stickstoffe oder Salzsäure herrührt, welche letztere den kritischen Punkt erhöht, während der erstere ihn erniedrigt. Schliesslich geht Vf. zur Erörterung der Frage über, auf welche Weise diese in den Krystallen eingeschlossene Flüssigkeit entstanden sein mag. (Chem. N. **33.** 237.)

J. Groth, Ueber *symmetrische Verwachsungen circularpolarisirender Krystalle.* (Pogg. Ann. **158.** 214.)

A. Arzruni, Ueber den sog. *oktaëdrischen Borax.* (Pogg. Ann. **158.** 250.)

C. Bodewig, Ueber den *Glaukophan* von Zermatt. (Pogg. Ann. **158.** 224.)

C. Bodewig, Ueber die optischen und thermischen Eigenschaften des *Datoliths.* (Pogg. Ann. **158.** 230.)

Fr. Koch, *Analyse des Sülzer Mutterlaugensalzes.* Das Mutterlaugensalz aus der Soole der Saline zu Sülz in Mecklenburg, welches jetzt vielfach als Badesalz Verwendung findet, und durch Apotheker Grimm in Rostock in den Handel gebracht wird, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

Löslicher Theil.		Unlöslicher Theil.	
Chlornatrium	16,322	Kalk	0,133
Chlorkalium	0,664	Magnesia	0,182
Chlorcalcium	25,366	Thonerde	0,071
Chlormagnesium	19,296	Eisenoxyd	0,169
Brommagnesium	0,646	Kiesels.	0,301
Schwefels. Kalk	0,107	Schwefels.	0,168
Jodmagnesium } Org. Substanzen }	Spuren	Kohlens. Organ.	0,053 Spuren
Wasser	36,434	Wasser	0,088
Ungelöste Subst.	1,165		1,165
	100,000		

(Arch. Pharm. [3] **8.** 509.)

7. Analytische Chemie.

E. A. Grete, *Xanthogensaures Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfersalzen und Aetzalkalien* bei Gegenwart auch der Alkalicarbonate und Sulphoverbindungen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 921.)

H. Vohl, Ueber den *Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 875.)

A. Gautier, Ueber die *künstliche Färbung der Weine.* (Schluss: Reactionen zur Erkennung einiger besonders häufig dem Weine zugemischten Farbstoffe. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 530; vergl. S. 487.)

A. Soldaini, *Kaliumkupfercarbonat als Reagens für Traubenzucker.* Zur Darstellung desselben werden 15 Grm. gefälltes Kupfercarbonat in der Wärme in einer Lösung von 416 Grm. Kaliumdicarbonat in 1400 C.-C. Wasser aufgelöst. Dieses Reagens wird durch Fruchtzucker und Milchzucker, nicht aber durch Rohrzucker, Dextrin oder Stärkekleister reducirt, sofern diese letzteren Substanzen keine Glykose enthalten. Auch Weinsäure, Harnsäure und normaler Urin sind ohne Wirkung, aber Gerbsäure und Ameisensäure bewirken in der Wärme eine Abscheidung von Kupferoxydul. (Ber. Chem Ges. **9.** 1126.)

N. Sokoloff, *Nachweis von Blausäure in Vergiftungsfällen.* Man soll die fraglichen Körpertheile mit durch Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser versetzen und alsdann entweder einer 2—3 Tage lang dauernden Destillation auf einem Wasserbade unterwerfen, oder sich mit einer 24 stündigen Destillation bei höherer Temperatur (Sand- oder Oelbad) begnügen, indem in das Destillationsgefäss, je nachdem das Wasser sich verflüchtigt, neues hinzugesetzt wird. Lwow hat mehr als 50 Hundecadaver, welche in verschiedenen, der Fäulniss günstigen Verhältnissen aufbewahrt wurden, in dieser Richtung untersucht, wobei er sich bei der quantitativen Bestimmung des Blausäuregehaltes der Titrirmethode mit NO_3Ag bediente. Vf. richtet eine besondere Aufmerksamkeit auf die Prüfung der Muskeln, da das Gift in diese Körpertheile von Seiten eines Böswilligen, nach erfolgtem Tode, nicht

eingeführt werden kann. Der Umstand, dass bei der Destillation vermoderter Körpertheile viel SH_2, der das Titriren verhindert, entbunden wird, macht es nöthig, nach dem Uebersättigen des Destillates mit KHO, die Schwefelverbindungen durch Bleiacetat zu entfernen. Inwiefern die Dauer der Destillation auf die Quantität des aufgefundenen Giftes Einfluss ausübt, ist aus folgenden Daten zu ersehen.

I. Untersuchungen von Cadavern, welche bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen wurden. Die alte Verfahrungsweise, d. h. eine 4—6 stündliche Destillation auf einem Wasserbade, lieferte folgende Resultate: 1. Cadaver eines 2 jährigen Hundes; Gewicht 5180 Grm.; die Gabe 57 Mgrm. HCN; die Agonie währte 15 Min. Nach 5 Tagen wurde im Speichel 0,6 Mgrm., im Magen 3,2 Mgrm., in den übrigen Eingeweiden 2,6 Mgrm., in den Muskeln 4,1 und im Ganzen 10,5 Mgrm. gefunden. 2. Gewicht des Cadavers 4000 Grm.; die Gabe 38 Mgrm.; Agonie 11 Minuten. Gefunden nach 15 Tagen: im Speichel 0,8; im Magen 7,2; in den übrigen Eingeweiden 2,2; in den Muskeln 3,2 und im Ganzen 13,4 Mgrm. — Die neue Methode: 3. Gewicht des Cadavers 5700 Grm.; die Gabe 57 Mgrm.; Agonie 24 Minuten. Gefunden nach 15 Tagen: im Speichel 1,1; im Magen 2,6, in den übrigen Eingeweiden 9,6, in den Muskeln 31,9 und im Ganzen 45,2 Mgrm. Dauer der Destillation auf einem Wasserbade 13 Stunden. 4. Gewicht des Cadavers 6800 Grm.; die Gabe 57 Mgrm.; Agonie 12 Minuten. Gefunden nach 30 Tagen bei einer 3 Tage lang dauernden Destillation auf dem Wasserbade: im Speichel 0,2, im Magen 0,9, in den übrigen Eingeweiden 13, in den Muskeln 11 und im Ganzen 25,1 Mgrm. 5. Gewicht des Cadavers 5920 Grm.; die Gabe 98 Mgrm.; Agonie 11 Minuten. Gefunden nach 40 Tagen bei einer 1 tägigen Destillation auf einem Sandbade: im Speichel 2,8, im Magen 4,8, in den übrigen Eingeweiden 16,8, in den Muskeln 23,6 und im Ganzen 48 Mgrm.

II. Untersuchungen von Cadavern, welche in der Erde (Bodenverhältnisse der St. Petersburger Kirchhöfe) vergraben waren. Nach der früheren Methode: 6. Gewicht des Cadavers 10520 Grm.; die Gabe 57 Mgrm.; Agonie 15 Minuten. Gefunden nach 20 Tagen: im Speichel 2,6, im Magen 1, in den übrigen Eingeweiden 1,6, in den Muskeln 10,2 und im Ganzen 15,4 Mgrm. — Nach der neuen Methode (eine 3tägige Destillation auf einem Sandbade): 7. Gewicht des Cadavers 12250 Grm.; die Gabe 57 Mgrm.; Agonie 10 Stunden. Gefunden nach 60 Tagen: im Speichel 0,2, im Magen 2,6, in den übrigen Eingeweiden 23,9, in den Muskeln 24,5 und im Ganzen 51,2 Mgrm.

III. Untersuchungen eines Cadavers, welcher 3 Tage auf einem Ofen und 27 Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Fäulniss überlassen war: 8. Gewicht des Cadavers 3500 Grm., die Gabe 38 Mgrm.; Agonie 14 Minuten. Gefunden im Speichel 3,5, im Magen 0,4, in den übrigen Eingeweiden 1,2, in den Muskeln wurde nichts gefunden, im Ganzen 5,1 Mgrm. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1023.)

N. Sokoloff, *Bestimmung des aus Leichnamen in passender Weise extrahirten Coniins.* Vf. schlägt hierzu die Titrirmethode mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vor. Das Ende der Reaction wird mit Hülfe des Curcumapapieres wahrgenommen. Die Muskeln enthalten stets nur geringe Mengen des Alkaloides. Stschetnikowitsch hat mehrere Hundecadaver in dieser Richtung geprüft und, ungeachtet der bedeutenden Schwierigkeit, wie auch der nur annähernden Genauigkeit der Extractionsmethode des Coniins aus den Cadavern, ist es ihm gelungen, die Möglichkeit 10—15 p.c. des eingegebenen Giftes aufzufinden zu beweisen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1024.)

A. Bornhardt, Neue gewichtsanalytische Methode zur *quantitativen Bestimmung des Eiweisses im Harne.* Vf. hat früher zu diesem Zwecke eine Methode angegeben, welche auf der Differenz des spec. Gewichtes des eiweisshaltigen und enteiweissten Harnes beruht, sich in der Folge jedoch selbst überzeugt, dass dieselbe bei geringerem Eiweissgehalte nicht hinreichend zuverlässig ist. Seine jetzige Methode unterscheidet sich dadurch von der allgemein üblichen, dass das Eiweiss nicht getrocknet, sondern nach dem Auswaschen im feuchten Zustande in ein feines Piknometer übertragen wird. Da das Eiweiss ein höheres spec. Gew. als das Wasser hat, nämlich 1,314, so muss das Piknometer eine Gewichtszunahme zeigen. Die Menge des Eiweiss ersieht man nach der Formel $x = \frac{d.\ 1{,}314}{0{,}314}$, wobei d die Differenz des nur mit Wasser und des mit Wasser und Eiweiss gefüllten Piknometers bedeutet. Vf. theilt Belaganalysen mit und giebt eine Reihe minutiöser Vorschriften für die offenbar schwierige Technik der Methode, die sich nicht im Auszuge wiedergeben lassen. (Med. C.-Bl. **14**. 461.)

8. Technische Chemie.

R. Nietzki, Ueber das Vorkommen von *Rhodanverbindungen in der rohen Sodalauge* (Arch. Pharm. [3] **9**. 41.)

L. Herland, *Fabrication von Varechsoda* durch endosmotische Auslaugung. (C. r. **82**. 1490.)

H. Spirgatis, Ueber das *Vorkommen von Arsen in antiken Broncen.* (Ann. Chem. **181**. 394.)

A. Heintz, Ueber *chinesische Porcellanfabrication.* (Pol. J. **221**. 156.)

E. Jacquemin, *Nachweis von Fuchsin im Weine.* Da sich das Fuchsin direct auf Fasern niederschlägt, so empfiehlt Vf., in den fraglichen Wein Schiessbaumwolle oder Wolle zu bringen, wodurch man die Gegenwart von Fuchsin sofort erkennt, während der Farbstoff des Weines nicht aufgenommen wird. Ein anderes Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Rosanilinammoniaks in Aether. Der Wein wird durch Kochen vom Alkohol befreit, in der Kälte mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird bei Gegenwart von Wolle verdampft. Letztere färbt sich alsdann fuchsinroth. (C. r. **83**. 70.)

H. v. Geldern, Ueber eine *dem Colchinin ähnliche Substanz im Biere.* Mit Bezug auf die Mittheilung von Dannenberg (S. 473) theilt Vf. mit, dass er schon im J. 1874 eine Substanz aufgefunden hat, die in vielen Verhältnissen Aehnlichkeit mit dem Colchicin zeigte. Der Körper war gelb, löste sich mit gelber Farbe grösstentheils in Wasser und ganz in Aether. Die wässerige Lösung gab einen Niederschlag mit Gerbstoff und Jodlösung, die trockne Substanz wurde durch conc. Schwefelsäure intensiv gelb, durch conc. Salpetersäure einigermaassen roth (aber nicht schön). Die letzte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt hellgelb und hierauf durch einen Ueberschuss von Kalilauge orangeroth. In der wässerigen Lösung wurde durch Chlorwasser ein Niederschlag erhalten, der sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöste. Vf. glaubte daher, auf Anwesenheit von Colchicin schliessen zu können. Als er aber später verschiedene Hopfenarten, und darunter einen von ihm selbst eingesammelten Hopfen untersuchte, resultirte auch eine gelbe Substanz, welche die für das Colchicin angegebenen Reactionen zeigte. Allein die Reactionen auf Alkaloïde im Allgemeinen, die Niederschläge mit Jodlösung und Gerbstoff entstanden nicht. Es wurde aber durch angestellte Versuche bewiesen, dass der nie im Biere fehlende Leim bei der durch den Vf. angewandten Methode (die modificirte Methode von Stass-Otto) auch in Aether übergeht, und daher zu den Reactionen mit Gerbsäure und Jodlösung Veranlassung geben kann. Es ist dann auch gelungen, aus einer Mischung von unverfälschtem Hopfen und Leim alle Colchicin-Reactionen (die mit Salpetersäure war nicht deutlich) zu erhalten. Durch einen Versuch auf zwei Kaninchen, wovon das eine mit Colchicin, das andere mit der aus dem Hopfen erhaltenen Substanz injicirt wurde, ergab sich, dass letztere nicht giftig war. (Arch. Pharm. [3] **9**. 32.)

Technische Notizen.

Ueber Gasquellen in Pensylvanien, von L. Smith. Die bedeutendsten Gasquellen liegen in der Grafschaft Butler (Pensylvanien) 40°30′ n. Br. und 80° w. L. In den benachbarten Grafschaften finden sich ebenfalls solche Quellen, aber von weit geringerer Ergiebigkeit. Legt man in diesen Gegenden ein Bohrloch von gewisser Tiefe an, so entweichen Gasströme mit grosser Heftigkeit. Die grössten Mengen Gas liefern die Brunnen von Burns und Delamater. Jener hat niemals Oel geliefert, dieser war zuerst, als er bis zur dritten Sandschicht getrieben war, ein Petroleumbrunnen von 1600 Liter und gab, nachdem man bis zur vierten Schicht getrieben hatte, Gas von solcher Spannung, dass Sonden von 800 Kgrm. Gewicht leicht mit der Hand herausgezogen werden konnten. Jeder dieser Brunnen hat einen Durchmesser von $5^5/_8$ Zoll. Der Brunnen von Delamater ist der merkwürdigste; er liefert fast die doppelte Gasmenge als der von Burns und dient zur Beleuchtung und Heizung der ganzen Umgegend einschliesslich der Stadt Saint-Joe. Er liegt in einem von hohen Bergen eingeschlossenen Thale, welche das von den brennenden Gasströmen entwickelte Licht zurückwerfen und concentriren. Mehrere Röhren leiten das Gas fort: die eine führt es direct zu dem Cylinder einer starken Maschine und ertheilt derselben eine ausserordentliche Geschwindigkeit. Zündet man das aus dem Cylinder entweichende Gas an, so verbrennt es mit ungeheurer Flamme. Ein anderes Rohr speist eine Flamme, welche so viel Eisenerz zu reduciren im Stande ist, als die Hälfte sämmtlicher Hohöfen von Pittsburg. Ein drittes Rohr von 3 Zoll Durchmesser liefert eine 40 Fuss hohe Feuersäule, die ein solches Getöse erzeugt, dass die Berge erzittern. In einem Umkreise von 40 Fuss ist hier die Erde völlig verbrannt, weiterhin aber ist die Vegetation so üppig wie in den Tropen. In einer ruhigen Nacht kann man den Lärm dieser Flamme 15 Meilen weit hören; auf 4 Meilen Entfernung klingt es wie das Gerassel eines Eisenbahnzuges, der über eine wenig entfernte Brücke fährt; je mehr man sich dem Orte der Flamme nähert, desto lauter wird es und gleicht bald dem Getöse von Hunderten heranbrausender Locomotiven. In $^1/_8$ Meile Entfernung glaubt man einen entsetzlichen Kanonendonner zu hören und die menschliche Stimme ist fast nicht mehr vernehmlich. Die Flamme schiesst hoch in die Luft und gewährt den Anblick eines brennenden Kirchthumes. Wenn im Winter die umgebenden Berge mit Schnee be-

deckt sind, so steht doch das Land um den Brunnen in vollster Vegetation. Die Zusammensetzung und der Druck des Gases sind von O. WATH bestimmt worden. Dasselbe besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, gemengt mit etwas Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Leuchtkraft entspricht $7^1/_2$ Kerzen, von denen 16 der Leuchtkraft des Kohlengases gleichkommen. Die Heizkraft ist bei gleichem Gewichte ungefähr 25 p. c. grösser als die guter Steinkohle. Der Druck beträgt in dem Gasausströmungsrohre von $5^5/_8$ Zoll Durchmesser 100 Pfd. per Quadratzoll; in einem kleineren Brunnen erreicht er sogar die Höhe von 200 Pfd. und beträgt am Ende eines zweizolligen Rohres, durch welches man das Gas nach dem 15 Meilen entfernten Freeport leitet, immer noch 125 Pfd.; hieraus kann man schliessen, dass, wenn man das $5^5/_8$ zöllige Rohr bis nach dem 35 Meilen entfernten Pittsburg führte, der Druck daselbst 50 Pfd. per Quadratzoll betragen würde. Die Aufsteigungsgeschwindigkeit des Gases beträgt in runder Zahl etwa 1700 Fuss in der Secunde. Multiplicirt man diese Zahl mit dem Querschnitte des Rohres (17 Quadratzoll), so ergiebt sich eine Gasmenge von 289 Cubikfuss in der Secunde, oder 17340 Cubikf. in der Minute, was mehr als 1 Mill. C.-Fuss per Stunde beträgt.

Was die Dauer dieser Gasbrunnen betrifft, so hat man, obgleich dieselben bereits seit zwölf Jahren strömen, doch noch keine Verminderung der Ergiebigkeit bemerkt. Ein Brunnen zu Fairview hat 5 Jahre lang 100 Maschinen mit Brennmaterial gespeist und seine Ergiebigkeit ist heute noch dieselbe wie am ersten Tage. Die Anwendung und Ausnutzung dieser ungeheuren Menge von Brennmaterial ist noch völlig in ihrer Kindheit. Die beiden Hauptbrunnen werden bis jetzt nur zu den oben erwähnten Zwecken benutzt. Zu Pittsburg verwenden zwei Eisenwerke das Gas des Brunnens von Harvey, der 15 Meilen von dieser Stadt entfernt liegt, und dies ist bis jetzt die bedeutendste Anwendung.

Der letztere Brunnen hat eine Tiefe von 1200 Fuss und einen Durchmesser von $5^5/_8$ Zoll. Die Rohrleitung nach Pittsburg ist 6 Zoll weit. Man bedient sich des Gases besonders zum Puddeln. Es haben sich zwei Gesellschaften gebildet, um Brunnen bei Pittsburg anzulegen, und eine andere mit einem Capital von 2500000 Frcs., um das Gas von Delamater und Burns nach Pittsburg zu leiten.

Folgende Analysen rühren von S. P. SADTLER her:

	Brunnen von Burns	Lechburg	Harvey	Cherrytree
Sumpfgas	75,44	89,65	80,11	60,27
Aethylen	18,12	4,39	5,72	—
Wasserstoff	6,10	4,79	13,50	22,50
Kohlenoxyd	Spur	0,26	—	—
Kohlensäure	0,34	0,35	0,66	2,21

In dem Gase von Cherrytree wurden ausserdem 0,83 Sauerstoff und 7,32 Stickstoff gefunden. (Ann. Chim. Phys. [5] 8. 566.)

Eine andere Mittheilung über denselben Gegenstand lautet folgendermaassen:

Erfolgreiche Anwendung natürlichen Gases zu Pittsburgh. Ein Gegenstand der allgemeinsten Aufmerksamkeit ist die erfolgreiche Anwendung des natürlichen Gases aus den Butler County-Oel-Regionen (1875. 640). Etwa vor einem Jahre ist zu diesem Zwecke ein Brunnen zu Lardner's Mills, etwa 7 Meilen hinter Tarentum am Allegheny-Flusse, niedergebracht. Der Brunnen war sehr ergiebig an Oel und wurde auf gut Glück an einem Orte erbohrt, der weit von dem eigentlichen Oel-Territorio entfernt nach Pittsburgh zu, jenseits der Front lag, wie die Oelmänner es bezeichnen. Bei einer Tiefe von etwas über 1200 Fuss wurde eine bedeutende Quelle von Gas getroffen, welche dasselbe durch eine $5^5/_8$zöllige Röhre mit 110 Pfd. Druck pro Quadratzoll auspresste. Einige Monate hindurch blieb das Gas unbenutzt, obgleich es nur $18^1/_2$ Meilen von dem Punkte, wohin es geleitet werden sollte, entfernt ausströmte. Im letzten Sommer bildete sich aber eine Gesellschaft, welche den Brunnen kaufte und Anstalten traf, das Gas zu den Fabrikanlagen von SPANG, CHALFANT & COMP. und GRAFF, BENNET & COMP. zu verwerthen, erstere etwa 6 Meilen und letztere 4 Meilen von der genannten Stadt entfernt. Das Gas, wie es aus dem Brunnen aufsteigt, wird in einen grossen Kessel geleitet, an einem Ende desselben im Boden eindringend, während der Austritt am anderen Ende im Scheitel stattfindet. Der Zweck dieser Einrichtung ist die Absonderung des Salzwassers, welches das Gas stets in grösseren oder kleineren Quantitäten begleitet, was auch erzielt wird, so dass selbiges durch einen kleinen Sperrhahn am Boden, entgegengesetzt von dem Zuführungspunkte, abgelassen werden kann. Das Gas wird durch eine 6zöllige Röhre aus dem Kessel über das Feld hinweg und längs der Landstrasse nach den erwähnten Fabrikanlagen geleitet. Zum Schutze gegen Frost ist die Röhre 3 Fuss tief in die Erde eingegraben. Es wurde zuerst am Freitag, den 22. October v. J. in die Röhren eingelassen, und 36 Min. nachher langte dasselbe von Butler ab bei SPANG, CHALFANT & COMP., Fabrikanlage Etna, an, wo sich so viel Gas entlud, dass eine Flamme von 25—30 Fuss Höhe aufstieg. Am Montag der nächsten Woche wurde ein anderer Versuch gemacht, um die Kraft, mit der das Gas durch die Röhren streicht, zu zeigen. Vier Längen von 3zölligen Röhren wurden in die 6zölligen Röhren beim Etna eingeschroben und eine bei GRAFF, BENNET & COMP. Das Resultat fiel sehr günstig

aus. Jede der Röhren gab eine Flamme von 20 bis 25 Fuss Länge und von 6 bis 8 Fuss im Durchmesser.

Bis jetzt sind noch keine Analysen von diesem Gase bekannt geworden, aber diejenigen, welche bei anderen Brunnen in der Nachbarschaft von O. WATH gemacht worden, zeigen, dass das natürliche Gas aus Kohlenwasserstoff besteht. Nach demselben ist das Gas fast durchgängig Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_4H_6, gemischt mit etwas Kohlenoxyd u. Kohlens. (s. o.)

Die Pressung auf die $5^5/_8$zöllige Röhre, die 100 Pfd. auf den Quadratzoll betrug, wurde durch ein Experiment als Pressung des Gases gefunden, indem es durch eine 2zöllige Röhre aus dem Brunnen zu Freeport, 15 Meilen weit, geleitet und von 200 Pfd. auf 125 Pfd. reducirt wurde. Es ist daher als sicher anzunehmen, dass, wenn das Gas mit einer Pressung von 100 Pfd. aufsteigt und durch eine $5^5/_8$zöllige Röhre 35 Meilen weit nach Pittsburgh geleitet wird, der Verlust durch die Reibung nicht mehr als die Hälfte beträgt, so dass das Gas zu Pittsburgh noch eine Pressung von 50 Pfd. pro Quadratzoll hat. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas bei dieser Pressung in die Luft strömt, ist in runden Zahlen zu 1700 Fuss pro Secunde angenommen. Diese Zahl, multiplicirt mit der Grundfläche der Röhre, 17 Quadratf., giebt 289 Cubikf. pro Secunde, oder 17,340 Cubikf. pro Minute, oder in runden Zahlen 1 Million Cubikfuss pro Stunde. 13,072 Cubikf. Luft wiegen 1 Pfd.; 8,5 Cubikf. Gas wiegen 1 Pfd.; 1 Mill. Cubikf. Gas wiegen 58,7 Tons. Der Erfolg an Gas pro Tag wird daher sein 1408 Tons. Wenn man nun in Ueberlegung zieht, dass für den Bedarf eines Ofens die Verbrennung des Gases viel vollständiger sein wird, als die der bituminösen Kohle, und der absolute Heizeffect um 25 p. c. grösser und die Verbrennung in beiden Fällen vollständig ist, so kann man sich versichert halten, dass die obigen Zahlen jedenfalls zu gering sind. (Engin. and Min. J.; B.-u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 123.)

Ein brillantes Licht erhält man, wenn man ein Gefäss mit Salpeterpulver füllt, in der Mitte der Oberfläche eine passende Vertiefung aushöhlt und in diese ein Stück Phosphor legt. Entzündet man den Phosphor, so schmilzt durch dessen Verbrennungswärme die umgebende Salpeterschicht unter lebhafter Sauerstoffentwicklung u. der Phosphor verbrennt alsdann in der so erzeugten ihn umhüllenden Sauerstoffatmosphäre mit dem glänzendsten weissen Lichte. (Arch. Pharm. [3] **9**. 68.)

Schwedens Montanproduction im J. 1874. An Eisenerz wurden nach dem neuesten Berichte des Kgl. Schwedischen Commercial-Collegiums in 696 Gruben 21,693,000 Ctr. gewonnen, der grösste bisher erreichte Ertrag. Kopperbergs-Län lieferte von diesem Quantum 6,088,193 Ctr. (ca. 28 p. c.) und Oerebro-Län 5,744,996 Ctr. (ca. $26^1/_2$ p. c.). Die Gusseisenproduction betrug 7,575,400 Ctr. und 137,390 Ctr. wurden bei den Schmelzöfen direct zu Gusswaaren verarbeitet. Gegen 1873 hat die Produstion um ca. 5 p. c. abgenommen. Die Stangeneisenfabrication = 3,943,872 Ctr. hat seit 1870 um $13^1/_2$ p. c. abgenommen; die Stahlfabrication dagegen = 539,866 Ctr. hat sich gegen das Vorjahr um mehr als 35 p. c. und gegen 1870 um über 88 p. c. vermehrt. An Bessemerstahl wurden allein etwas über $^1/_2$ Million Ctr. producirt. Die Fabrication an Eisen- und Stahlmanufactur ist mit 805,147 Ctr. angegeben, gegen 1873 eine Verminderung um 11 p. c. Es wurden ferner an anderen Erzen gefördert: aus 38 Gruben 287,027 Ctr. Silber- und Bleierze; aus 40 Gruben 678,$316^1/_2$ Ctr. Kupfererz; aus 23 Gruben 663,$364^1/_2$ Ctr. Zinkerz; aus 8 Gruben 106,580 Ctr. Nickelerz und aus 3 Gruben 90,445 Ctr. Schwefelkies.

Während letztere Production in sehr rascher Zunahme begriffen ist (1870 nur 6000 Ctr., 1873 ca. 60,000 Ctr.), nimmt dagegen die Kupferfabrication von Jahr zu Jahr ab; in den letzten fünf Jahren ist dieselbe von 43,853 Ctr. auf 22,574 Ctr. heruntergegangen. An Gold wurden $7^1/_2$ Pfd. und an Silber 1740 Pfd. gewonnen. Die Steinkohlengewinnung schreitet langsam, aber sicher vorwärts; es wurden 2,729,510 Cubikfuss oder fast 1 Million Cubikfuss mehr als in 1870 gewonnen. Bei dem Bergwerks- und Hüttenbetriebe waren in 1874 28,557 Arbeiter beschäftigt, davon beinahe 7500 bei den Eisenerzgruben und 16,859 bei den Eisenwerken. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **35**. 204.)

Die chemische Industrie Deutschlands. Der Specialkatalog für die Ausstellung in Philadelphia, welchen das Comité der Vereinigung deutscher chemischer Fabrikanten soeben veröffentlicht hat, schildert in weit eingehenderer Weise, als es bei früheren Ausstellungen geschehen ist, die Thätigkeit und das Arbeitsfeld der auf der deutschen chemischen Collectiv-Ausstellung vertretenen Firmen, unter Mittheilung zahlreicher statistischer Notizen über den Geschäftsbetrieb der einzelnen Etablissements, giebt aber zugleich auch einen Ueberblick über die neuesten Vorgänge in der deutschen chemischen Industrie überhaupt. Aus dem letzteren entnehmen wir nach dem Württ. Gewblt. das Nachstehende:

Trotz nicht unwichtiger Arbeiten, die über den *Leblanc'schen Sodaprocess* neuerdings vorliegen, hat derselbe in chemischer Beziehung erhebliche Modificationen nicht erfahren. Nur in der Construction der zur Anwendung kommenden Oefen lässt sich eine Verbesserung constatiren. Das in der Eisentechnik schon vielfach angewendete Princip der rotirenden Oefen hat auch im Sodaprocesse Aufnahme gefunden. Von den vielen vorgeschlagenen neuen Methoden zur Umwandlung des Kochsalzes in Soda vermochte sich bisher nur der sogen. Ammoniak-Sodaprocess Eingang in die Grossindustrie zu verschaffen. Trotz der Zweifel über die Rentabilität desselben ist es Thatsache, dass

die so gewonnene Soda in vorzüglicher 98 procent. Waare mit der Leblanc'schen Soda zu concurriren vermag.

Nur selten offenbart die Statistik einen so grossen Erfolg u. solch tief eingreifenden Umschwung einer Industrie, wie er durch die Verwerthung der Stassfurter und Leopoldshaller Abraumsalze in der Kali-Industrie hervorgerufen wurde. Obwohl erst ein Kind der neuesten Zeit, kaum ein Decennium alt, hat die Aufschliessung und die Verwerthung dieser Salze alle übrigen Gewinnungsmethoden der Kalisalze so gut wie verdrängt.

Der colossalen Production entsprechend, beschäftigt dieser Industriezweig, mit Ausnahme der in den beiden Werken selbst arbeitenden 1100 Bergleute, durchschnittlich 3000 Arbeiter. Während vor noch nicht ganz 20 Jahren die gesammte Menge der im Handel vorkommenden Potasche aus der Asche kalihaltiger Pflanzen gewonnen wurde und ganze Wälder dieser Darstellungsweise zum Opfer fielen, verdanken wir dem Aufschlusse der Stassfurter Kali-Industrie eine neue und vortheilhafte Herstellung des für viele Industriezweige nothwendigen Kaliumcarbonates, welche, wie schon erwähnt, alle anderen Fabricationsmethoden in den Hintergrund zu stellen geeignet erscheint. Die aus schwefelsaurem Kali gewonnene Potasche, bei einem Gehalte von 92 p. c. an reinem Salze, ist bei Weitem reiner, als die der gesammten Potasche, welche an den Markt kommt, und deren Menge man auf ca. 48 Mill. Kilogrm. schätzt. Gegenwärtig werden bereits 25 Mill. Kilogrm. Potasche aus Kaliumsulphat gewonnen.

Ein bedeutender Theil der bei dem Leblanc'schen Sodaprocesse als Nebenproduct auftretenden Salzsäure wird zur Bereitung von Chlor, welches dann als Chlorkalk in feste Form gebracht wird, oder aber zur Herstellung von chlorsaurem Kali verwerthet. Während die einheimische Production von Chlorkalk der englischen nicht gewachsen ist und doch namhafte Summen davon importirt werden, ist die Fabrication des chlossauren Kalis der dortigen ebenbürtig, und vermag nicht allein hiermit zu concurriren, sondern hat vielmehr das englische Fabrikat so gut wie verdrängt.

Die Wiederverarbeitung der Manganlaugen spielt, wie bekannt, bei der Rentabilität der Chlorproducte eine ausserordentlich wichtige Rolle, und es lässt sich nicht verkennen, dass Deutschland in diesem Gebiete anderen Ländern gegenüber etwas zurückgeblieben ist. Das zu diesem Zwecke benutzte bekannte Weldon'sche Verfahren, welches auf der Oxydation des durch Ausfällen der neutralisirten Manganlaugen mittels Kalkes erhaltenen Breies durch Einleitung von Luft beruht, ist in England schon allgemein verbreitet, in Deutschland dagegen haben dasselbe erst wenige Fabriken angenommen. Aehnlich ist es der von einem anderen Gesichtspunkte ausgehenden Deacon'schen Methode ergangen, welche die Anwendung des Braunsteines ganz umgeht und sich im Wesentlichen auf Zersetzung des Kupferoxydchlorides in der Hitze beim Hinüberleiten von Wasserdampf, Luft u. Salzsäure stützt.

Die Hauptquelle zur Gewinnung des *Ammoniaks*, welches als Salmiakgeist, sowie als Sulphat, Carbonat und Chlorid verwendet wird, ist das Ammoniakwasser der Gasanstalten. Das Sulphat hat sich u. A. als Düngemittel bereits allgemein Eingang verschafft und auch für das kaustische Ammoniak und das Carbonat ist durch den Einfluss mehrerer neuer Industriezweige, z. B. der Carré'schen Eiserzeugung und des Ammoniaksodaverfahrens, ein grösserer Bedarf vorauszusehen. —

Während früher ausschliesslich der natürlich vorkommende Schwefel das Material zur Herstellung von *Schwefelsäure* bildete, später der Schwefelkies an dessen Stelle trat, sehen wir heute noch eine ganze Reihe anderer Materialien zur Schwefelsäurefabrication zur Verwendung kommen. Dem Zwange der Verhältnisse, in den meisten Fällen auch gesundheits-polizeilichen Einflüssen nachgebend, hat die überwiegende Mehrzahl der grösseren metallurgischen Werke mit Aufarbeitung der früher massenhaft in die freie Luft entweichenden schwefligen Säure begonnen. So kommt jetzt der Schwefel in dem Bleisteine, Kupferkiese und der Zinkblende zur Verwerthung. Auch die in den Gasfabriken mit Schwefel beladene Laming'sche Masse, und der aus den Sodarückständen zurückgewonnene Schwefel wird mit Vortheil auf Schwefelsäure verarbeitet. Allen diesen für das Verbrennen in gewöhnlichen Kiesöfen gänzlich untauglichen Körpern suchte man eine geeignete Ofenconstruction anzupassen, und es sind auf diesem Gebiete gerade von deutschen Technikern wesentliche Verbesserungen eingeführt. Durch die Einführung des zuerst in England zur Anwendung gekommenen Glover'schen Thurmes in die deutsche Schwefelsäure-Industrie ist ein weiterer Fortschritt zu constatiren. Die Benutzung desselben gestattet nicht nur eine grössere Ersparniss in dem Verbrauche an Salpetersäure, sondern ermöglicht auch die Wärme der aus den Röstöfen tretenden, heissen, schwefligen Säure behufs Concentration der Schwefelsäure nutzbar zu verwerthen.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. **Chemisches** 27. September 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermische Bildung des Hydroxylamins oder Oxyammoniaks, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Zöllner, Zur Geschichte des *Weber'schen Gesetzes.* (Pogg. Ann. **158.** 472.)

G. Berthold, Notizen zur Geschichte des *Radiometers.* (Pogg. Ann. **158.** 483.)

E. Root, Zur Kenntniss der *dielektrischen Polarisation.* Schluss. (Poggend. Ann. **158.** 425.)

H. C. Vogel, Untersuchungen über die *Spectra der Planeten.* (Pogg. Ann. **158.** 461.)

H. Helmholtz, Bericht, betreffend Versuche über die elektromagnetische Wirkung *elektrischer Convection.* (Pogg. Ann. **158.** 487.)

Rob. Muencke, Eine *Gaswaschflasche.* Dieselbe besteht aus einer cylindrischen Flasche von 180 Mmtr. Höhe und 40 Mmtr. Weite, die oben geschlossen und wie eine Woulff'sche Flasche mit zwei rechtwinkelig gebogenen Kugelröhren versehen ist. Die eine dieser Röhren verlängert sich im Innern der Flasche bis auf den Boden; hier aber erweitert sie sich bedeutend, so dass sie fast die innere Weite des Cylinders erreicht. Nach unten verengert sie sich wiederum zu einem unten geschlossenen Röhrenstücke, welches mit gleich geformten, 2 Mmtr. weiten Oeffnungen versehen ist. Durch dieses Rohr wird das Gas eingeleitet, nachdem die Flasche zu $^1/_3$ mit der Waschflüssigkeit gefüllt ist. Tritt das Gas in das innere cylindrische Gefäss, so verdrängt es die in demselben befindliche Flüssigkeit u. gelangt, da die Oeffnungen in einer Ebene liegen und gleich weit sind, gleichmässig vertheilt in den äusseren Cylinder, wo es gewaschen wird. Die Erweiterung des inneren Gefässes verhindert das Uebersteigen der Waschflüssigkeit. Die Flasche ist zu beziehen durch WARMBRUNN, QUILITZ u. Co. Berlin C. Rosenthalerstr. 40. (Pol. J. **221.** 138.)

3. Anorganische Chemie.

A. Ditte, *Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf selenige Säure.* 1. *Selenige Säure und Chlorwasserstoff.* Trocknes Chlorwasserstoffgas wird rasch durch wasserfreie selenige Säure unter beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt; man erhält bald eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche eine Verbindung beider Säuren zu gleichen Elementen ist; sobald man Krystallblättchen entstehen sieht, hält man den Gasstrom an und erhitzt auf etwa 20°, wodurch die Krystalle zerstört werden, ohne dass sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit ändert, welche genau der Formel SeO_2HCl entspricht. In der Wärme entwickelt diese Flüssigkeit Chlorwasserstoff; hierbei wurde die Dissociationsspannung gemessen, wobei sich ergab:

bei +10°	0 Mmtr.	bei 75°	313 Mmtr.
30°	15	100°	664
40°	48	118°	1012
55°	142		

Bei 26° beginnt die Chlorwasserstoffentwickelung; die Dissociation ist ungefähr bei 106° gleich einer Atmosphäre. Das flüssige SeO_2HCl absorbirt seinerseits bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoff und giebt schuppenförmige Krystalle, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen und schliesslich in eine hellgelbe feste Masse verwandeln, wonach nur noch langsam Chlorwasserstoff absorbirt wird. Es entsteht so $SeO_2 2HCl$; dieselbe ist fest und löst sich ohne Gasentwickelung in einer sehr kleinen Menge Wasser; durch Wärme wird sie zersetzt und die Dissociationsspannung ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon bedeutend, so dass man, um die Verbindung rein zu erhalten, bei —10 bis 15° arbeiten muss; sie giebt Chlorwasserstoff und SeO_2HCl, welches bis 26° unverändert bleibt. Die Dissociationsspannungen sind folgende:

bei —20°	60 Mmtr.	bei +15°	483 Mmtr.
18°	70	22,5°	672
0°	219	33,0°	995
+12°	418		

Erst bei —30° ist die Dissociationsspannung gleich Null; bei +25° beträgt sie eine Atmosphäre.

II. *Selenige Säure und Bromwasserstoff.* Die selenige Säure absorbirt mit grosser Energie Bromwasserstoffgas, so dass man stark abkühlen muss, um die Wiederzersetzung zu verhüten. Man erhält bald eine Masse glänzender stahlgrauer Krystalle, welche immer noch Gas absorbiren; wenn man aber, sobald die Masse homogen erscheint, auf 40 bis 50° erwärmt, so entwickelt sich ein wenig Bromwasserstoff und die Zusammensetzung der anscheinend unverändert gebliebenen Krystalle entspricht der Formel $SeO_2 2HBr$. Unter +55° besitzt diese Verbindung keine merkliche Dissociationsspannung; steigert man die Temperatur, so zersetzt sie sich in Selen, Brom und Wasser. Bringt man die Verbindung in eine U-Röhre, deren einer Schenkel auf —20° abgekühlt und der andere auf 120° erwärmt wird, so condensirt sich in dem kalten Schenkel Bromwasserstoffwasser, Brom und etwas Selen, während an den Wänden Krystalle von seleniger Säure sich ansetzen. Lässt man beide Schenkel wieder mittlere Temperatur annehmen, so bildet sich wieder $SeO_2 2HBr$, und ausserdem bleibt etwas Wasser, Brom und Selen; nach mehreren Stunden verschwindet das Brom, aber man findet an den Wänden schöne rubinrothe Prismen von *Bromselen*, welches Vf. genauer untersuchen wird. Eine Verbindung mit weniger als 2 Aeq. Bromwasserstoff auf 1 Aeq. selenige Säure scheint nicht zu existiren. Die Verbindung $SeO_2 2HBr$ löst sich in einer sehr kleinen Menge Wasser zu einer fast schwarzen Flüssigkeit; mit mehr Wasser spaltet sie sich in Bromwasserstoff und selenige Säure. Die Verbindung $SeO_2 2HBr$ kann sich mit einer neuen Menge Bromwasserstoff verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt sie dieses Gas unter Wärmeentwickelung stark; nach einiger Zeit wird die Reaction langsamer, die Krystalle vereinigen sich zu compacten Massen, welche das Gas nur schwer durchdringt; man beschleunigt die Absorption wiederum, indem man auf ungefähr —15° abkühlt. Man erhält dann braune glänzende zusammenhängende Blättchen, deren Zusammensetzung der Formel $2SeO_2, 5HBr$ entspricht. Ueber 65° wird die Verbindung zersetzt, unter 65° entwickelt sich HBr und $SeO_2, 2HBr$ bleibt zurück. Die Messung der Dissociationsspannung kann nicht mit der Quecksilberluftpumpe ausgeführt werden, weil das Quecksilber angegriffen wird. Vf. hat nach einem anderen, näher beschriebenen Verfahren folgende Zahlen erhalten:

Bei —6°	108 Mmtr.	bei 41°	335 Mmtr.	
0°	135	54°	404	} Spuren von Bromdampf
+11°	191	62°	404	
14°	209	70°		} Zersetzung mit reichl. Bromdämpfen.
30°	287			

Bei —25° würde die Dissociationsspannung 0 sein.

III. *Selenige Säure und Jodwasserstoffsäure.* Zwischen beiden findet selbst bei —10° Einwirkung Statt, allein unter unmittelbarer Zersetzung. Die selenige Säure färbt sich dunkelbraun, es entsteht Wasser, Jod und Selen, welches in Form eines schwarzen Pulvers zurückbleibt, wenn man das Jod durch Alkohol entfernt.

IV. *Selenige Säure gegen Cyan- und Fluorwasserstoff.* Die Verbindung dieser Körper findet unter Temperaturerhöhung Statt. Die hierbei auftretenden Producte sind nicht näher untersucht worden.

V. *Selenige Säure und Schwefelwasserstoff.* Bei Gegenwart von Wasser zersetzen sich beide unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelselen (vgl. 1871. 610.)

VI. *Selenige Säure und Selenwasserstoff.* Beide zersetzen sich in Wasser und Selen. Man mag concentrirte oder verdünnte, warme oder kalte Lösungen anwenden, man erhält immer dasselbe Resultat. (C. r. **83**. 56. 223.)

G. Sodini, Ueber den Einfluss der Wassermenge auf die *Einwirkung des Chlors auf*

Jod. Damit sämmtliches Jod nach der Gleichung $J_5 + 5Cl_2 + 6H_2O = JHO_3 + 10HCl$ in der Form von Jodsäure erhalten werde, müssen auf 1 Thl. Jod mindestens 20 Thle. Wasser angewendet werden. In dem Maasse, als man die Wassermenge vermindert, bildet sich weniger Jodsäure und dagegen eine entsprechende Menge von Chlorjod, so dass bei Anwendung der theoretisch nöthigen Wassermenge sich kaum Spuren von Jodsäure auffinden lassen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1126.)

Fr. Jones, Ueber *Antimonwasserstoff*. (Journ. Chem. Soc. **29**. 641; C.-Bl. 1876. 339.)

Millot, Ueber *krystallisirtes Dicalciumphosphat*, PO_4CaH. Dasselbe wurde in Form quadratischer Prismen erhalten, indem man eine gemischte Lösung von Chlorcalcium, phosphors. Natrium und so viel Essigsäure, dass der entstandene Niederschlag sich wieder löste, erhitzte. Das entstehende Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Debray hat dasselbe Phosphat durch Erhitzen von gewöhnlichem Dicalciumphosphate auf 120° in zugeschmolzenen Röhren erhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 482.)

Jul. Philipp, Ueber *Ultramarin*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1109.)

Friedel und **Sarasin**, *Krystallisirte Phosphate und Arseniate des Kupfers und Zinks*. Diese Verbindungen wurden dargestellt, indem man Mischungen von Phosphorsäure und Arsensäure mit Kupfer- oder Zinkphosphat mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140° erhitzte. Es wurden auf diese Weise erhalten Libethenit, Olivenit und Adamin. Die ersteren beiden sind schon von Debray dargestellt worden, indem dieser Wasser bei hoher Temperatur auf dreibasisches Kupferphosphat und Arseniat einwirken liess. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 482.)

4. Organische Chemie.

E. Demole, Ueber einen vermeintlichen Fall von *Umlagerung in der fetten Reihe*. Baumstark (1874. 673) hat durch Einwirkung von Aethylen auf eine alkoholische Jodlösung neben Aethylenjodür einen Körper von der Zusammensetzung C_4H_9JO erhalten, welcher flüssig ist und bei 155° unzersetzt siedet. Diesen Körper sieht er als *Aethylidenjodäthylin*, $CH_3—CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\J\end{matrix}$, an, welches sich durch Einwirkung des Alkoholes auf Aethylenjodür bilde. Vf. hat diesen Versuch wiederholt und 70 Grm. der genannten Verbindung dargestellt. Der Siedepunkt fand sich in der That bei 154—155° und die Zusammensetzung ergab die obige empirische Formel. Der Körper ist sehr wenig löslich in Wasser und in verdünnter Kalilauge unveränderlich. Nach Baumstark wirkt wässerige Kalilösung selbst bei 150° nicht ein. Natriumamalgam scheint ebenfalls ohne Wirkung zu sein. Natriumäthylat dagegen wirkt bei 150° zersetzend unter Bildung von Aldehyd, Aether und einer bei 95 bis 105° siedenden Flüssigkeit, welche Vf. als Acetal ansieht. Diese letztere Reaction hat B. zu der Annahme veranlasst, dass der Körper von dem Aethyliden derivire:

$$CH_3—CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\J\end{matrix} + C_2H_5ONa = JNa + CH_3—OH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Wir hätten hiernach zwei Reactionen: Bei der ersten (Bildung des in Rede stehenden Körpers aus Aethylenjodür) würde das Aethylenjodür bei niedriger Temperatur (65°) durch Alkohol nach B's. Annahme eine Umlagerung erleiden; bei der zweiten dagegen würde dasselbe Product C_4H_9JO bei 150° in geschlossener Röhre durch ein so energisches Reagens wie Natriumäthylat keine Umlagerung erfahren, sondern nur einfach Acetal geben. B. giebt weder darüber, dass im ersten Falle eine Umlagerung Statt findet, noch, dass im zweiten eine solche nicht eintritt, einen experimentellen Beweis, so dass diese Bildung von Acetal wohl keinen sicheren Anhalt über die Constitution des fraglichen Körpers bilden kann. Diese Erwägungen haben den Vf. veranlasst, die Constitution der Verbindung C_4H_9JO durch Synthese zu erforschen. Er ging von der Annahme aus, dass der Körper Aethylen enthält und hat deshalb die Darstellung von Körpern versucht, durch welche er zu dessen Synthese bei möglichst niedriger Temperatur gelangen könnte, um so jede Chance der Umlagerung zu vermeiden. Wenn man Glykol mit Natrium behandelt, so erhält man nach Wurtz Natrium- und Dinatriumglykol. Nur den letzteren (Siedep. 123°) hat Wurtz isolirt. Vf. hat diese Versuche mit 180 Grm. Glykol wiederholt. Derselbe wurde in kleinen Quantitäten mit der theoretischen Menge Natrium behandelt, das Product mit C_2H_5J versetzt, 3 Stunden lang auf 100° am Rückflusskühler erwärmt und dann aus dem Sandbade destillirt. Das Destillat wurde durch fractionirte Destillation gereinigt. Hierbei erhält man immer ein wenig Aethyljodür (Siedep. unter 100°) und ein wenig Glykol (Siedep. über 170°). Zwischen diesen beiden Punkten gewann man mit Leichtigkeit zwei Verbindungen: die eine von Wurtz beschriebene bei 123—124° siedend (Diäthylglykol) und die andere bei 134° (nicht corr.) bei 721,5 Mmtr. Druck siedend. Die Analyse der letzteren Verbindung führte zu der Formel $C_4H_{10}O_2$; Dampfdichte = 87,5 (für H = 2), Moleculargewicht = 90. Dieser Körper ist offenbar *Monäthylglykol*, $CH_3OH—CH_2OC_2H_5$; er ist ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol und fast ohne Geruch, wird durch C_2H_5OCl unter

Bildung von Essigäther zersetzt. Vf. versuchte nun in dem Monäthylglykol das Hydroxyl durch Jod zu ersetzen und bediente sich zu diesem Zwecke des Phosphortrijodids, welches auf den Körper schon bei sehr niedriger Temperatur einwirkt. Der Monäthylglykol wurde in kleinen Portionen in den Ballon gebracht, in welchem sich das PJ_3 befand. Hierbei kühlte man sorgfältig ab, nahm nach Beendigung der Reaction das Product mit Wasser u. Natron auf und destillirte. Aus dem Destillate schied sich ein schweres, in Wasser unlösliches und in Alkalien unzersetzbares Oel ab, welches gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Zuerst ging etwas C_2H_5J und dann eine nach mehreren Rectificationen bei 154—155° siedende Flüssigkeit über, welche bei der Analyse die Formel C_4H_9JO gab. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und wird von Alkalien selbst in der Hitze nicht angegriffen. Er ist folglich sowohl der Zusammensetzung als auch seinem Verhalten nach identisch mit dem von B. erhaltenen Körper; der Synthese zu Folge aber muss seine Constitution $CH_2J—CH_2OC_2H_5$ sein; er derivirt also von dem Aethylen und nicht von dem Aethyliden, und man kann daher sagen, dass bei einer Temperatur von 65° das Aethylenjodür sich mit Alkohol (nicht in Aethylidenjodür, sondern) in $C_2H_4<^{J}_{OC_2H_5}$ + HJ zersetzt. Hiernach hat keine Umlagerung Statt gefunden und der Körper $CH_2J—CH_2OC_2H_5$ ist Aethylenjodäthylin. (Arch. sc. phys. et nat. **56**. 90.)

H. Brunner und **R. Brandenburg**, Ueber das Vorkommen der *Bernsteinsäure in unreifen Trauben*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 982.)

W. Lossen, Ueber *Ammoniumverbindungen*. Meyer und Lecco haben neuerlich Versuche über die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks mitgetheilt (1875. 212), worin sie die Identität der Dimethyldiäthylammoniumverbindungen, welche einerseits aus Dimethylamin und Jodäthyl, andererseits aus Diäthylamin und Jodmethyl erhalten wurden, darthun und daraus Schlussfolgerungen auf die Constitution der Ammoniumverbindungen überhaupt und auf die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes ableiten. Ohne die Resultate dieser Versuche anzugreifen, will Vf. dennoch die daraus gezogenen Schlussfolgerungen nicht als unbedingt gültig betrachten. Zuvörderst hält er den von Meyer und Lecco als unwahrscheinlich zurückgewiesenen Austausch der Alkoholradicale für möglich und führt Gründe für diese Ansicht an; ferner hält er die von den genannten Chemikern beigebrachten Beweise für die Identität der erhaltenen Ammoniumverbindungen noch nicht für ausreichend und bringt Belege zur Begründung dieser Ansicht vor. (Ann. Chem. **181**. 364; vergl. 1875. 147.)

H. Welde, Zur Kenntniss der *Sulphodicarbonsäuren*. Werden die freien Affinitäten mehrwerthiger Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff etc. nach Art organischer Radicale mit Carboxylgruppen gesättigt, so erhält man eine Reihe von Polycarbonsäuren, deren Existenz V. Meyer durch Darstellung des Dicarbothionsäureäthyläthers, $S<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$ nachgewiesen hat. Vf. ist mit Versuchen beschäftigt, Verbindungen darzustellen, in welchen ein oder mehrere Sauerstoffatome dieser Verbindung durch Schwefel ersetzt sind. Es ist ihm bereits gelungen, den Disulphodicarbothionsäureäthyläther, $S<^{CSOC_2H_5}_{CSOC_2H_5}$, zu erhalten, und zwar durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf xanthogensaures Kalium:

$$3\,CS<^{OC_2H_5}_{SK} + 2\,CO<^{OC_2H_5}_{Cl} = 2S<^{CSOC_2H_5}_{CSOC_2H_5} + CO<^{OC_2H_5}_{OK} + KCl.$$

Dieser Aether giebt mit Kaliumalkoholat neben Bender'schem Salze, $CO<^{OC_2H_5}_{SK}$, xanthogensaures Kalium und mit alkoholischer Ammoniaklösung Xanthogenamid. Vf. hat ferner einen Körper von der Zusammensetzung $C_2H_4<^{S—CSOC_2H_5}_{S—CSOC_2H_5}$ durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogensaures Kalium erhalten. Er ist geneigt, denselben als Xanthogensäureäthyläthylenäther zu bezeichnen. Ein anderer, dem vorigen entsprechender Körper von der Zusammensetzung $C_2H_4<^{S—COOC_2H_5}_{S—COOC_2H_5}$ scheint bei der Einwirkung von Bender'schem Salze auf Aethylenbromid zu entstehen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1044.)

V. Merz und **G. Ruoff**, *Einwirkung aromatischer Substanzen auf überschüssiges Chlorjod*. (Vergl. Krafft und Merz 1875. 757.) Die Mehrzahl der aromatischen Substanzen, mit überschüssigem Chlorjod womöglich bis auf 360° erhitzt, liefert Perchlorbenzol und event. einzeln oder zusammen Perchlormethan und Perchloräthan. Die verschiedenen Hydroxylbenzole, wie Phenol, Kresol, Thymol etc., ebenso Chloranil gehen relativ leicht in Perchlorbenzol über: ihr Sauerstoff wird in Form von Kohlensäure abgespalten. Auch Resorcin giebt Perchlorbenzol, wogegen aus Pyrogallussäure hauptsächlich Perchloräthan entsteht. Gewöhnlicher Campher u. Terpentinöl liefern Perchlorbenzol. Ebenso wurde dieser Körper aus Azobenzol und den drei Phenylaminen erhalten; aus Triphenylamin entsteht zunächst

sein Perchlorderivat. Sehr bemerkenswerther Weise erhielten die Vff. Perchlorbenzol aus Diphenylmethan, Diphenyläthan, Anthracen, Phenanthren und Naphtalin. Energischer als Chlorjod wirkt Fünffach-Chlorantimon. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1048.)

V. Merz und **E. Gessner**, *Einwirkung organischer Substanzen auf jodhaltiges Brom.* Benzol giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 360—400° das bis jetzt noch nicht dargestellte *Perbrombenzol*. Dasselbe gleicht in Bezug auf die Krystallform etc. durchaus der Perchlorverbindung, ist indess weniger löslich und schmilzt erst über 300°. Auch aus Toluol wurde Perbrombenzol erhalten. Naphtalin und Diphenylamin lieferten unter den gleichen Umständen ein Hexabrom- und Dekabromderivat, blieben also ungespalten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1049.)

C. L. Jackson, Vergleich der *Ersetzbarkeit des Broms in den drei Brombenzylbromiden.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 931.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber *Phenolmetasulphosäure.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 969; C.-Bl. 1876. 500.)

Ferd. Tiemann und **Kaeta Ukimori Matsmoto**, Ueber *Abkömmlinge der Dimethylprotocatechusäure und der Vanillinsäure (Monomethylprotocatechusäure):* Nitrodimethylprotocatechusäure, Mono und Trinitrodimethylbrenzcatechin, das Ammonium- u. Silbersalz, sowie der Aethyläther der Nitrodimethylprosocatechusäure, dimethylprotocatechus. Aethyläther, Amidodimethylprotocatechusäure Chlorhydrat-Zinnchlorür, Nitroacetvanillinsäure, Nitrovanillinsäure. (Ber. Chem. Chem. Ges. **9**. 937.)

C. Böttinger, Ueber einige *Uvitinsäurederivate*: α- und β-Nitrouvitinsäure, α- und β-Oxyuvitinsäure. (Ber. Chem. Ges **9**. 804.)

A. Oppenheim, Bemerkungen über Böttinger's *Oxyuvitinsäuren* (s. die vorherg. Notiz.) (Ber. Chem. Ges. **9**. 945.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber *Dibenzamid.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 975; C.-Bl. 1876. 500.)

V. Meyer und **Fr. V. Spitzer**, Untersuchungen über die *Gruppe des Terpentinöles und Camphers.* Die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, welche man als Terpene bezeichnet, bilden eine Classe von Körpern, deren Constitution in befriedigender Weise aufzuklären noch nicht gelungen ist. Der neuerdings geführte wichtige Nachweis ihres Zusammenhanges mit einem und demselben Cymol, $C_{10}H_{14}$, lässt vielmehr die Frage ihrer Isomerie als eine besonders complicirte erscheinen. Der Wunsch, zur Kenntniss der Terpene neues Material zu sammeln, hat zahlreiche Untersuchungen meist analytischer Richtung über dieselben veranlasst; die synthetische Forschung hat sich dagegen weniger mit ihnen beschäftigt, und so kommt es, dass selbst die nächsten kohlenstoffreicheren Derivate der Terpene, die Homologen derselben, bisher fehlten. Versuche zur Gewinnung derselben schienen von mannigfachen Gesichtspunkten aus von grossem Interesse. Erstlich war zu prüfen, ob die zahlreichen so eigenartigen Reactionen des Terpentinöls sich auch bei seinen Homologen wiederfinden, resp. in wiefern modificirt sie dort erscheinen würden, um zu schliessen, in wie weit zwischen jenen Eigenthümlichkeiten und gerade der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ ein causaler Zusammenhang bestehe; ferner liess die Ueberlegung, dass wir unsere Kenntnisse über das in theoretischer Beziehung ganz besonders erfolgreich beleuchtete Benzol nicht zum geringsten Theile dem eingehenden Studium seiner Homologen verdanken, einen Ausbau der Terpengruppe nach dieser Richtung wichtig erscheinen.

Zur Gewinnung der homologen Terpene hielten die Verff. das Ausgehen von einem *Monochlorterpen* für den geeigneten Weg. Man weiss nun zwar, dass das Terpentinöl sich nicht wie das Benzol direct durch Einwirkung der Halogene in Substitutionsproducte überführen lässt; allein bekanntlich hat Pfaundler (1860. 849) durch Einwirkung von PCl_5 auf Campher einen Körper $C_{10}H_{15}Cl$ erhalten, welchen man als ein Monochlorterpen zu betrachten alle Ursache hat; denn abgesehen davon, dass die analoge Constitution des Camphers und Terpentinöls aus der Darstellung des ersteren durch Oxydation des letzteren folgt, liefert bekanntlich das Pfaundler'sche Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ bei Abspaltung von HCl das nämliche Cymol, welches aus den Terpenen $C_{10}H_{16}$ durch Entziehung von H_2 gebildet wird. Diese Reaction beweist den nahen Zusammenhang zwischen:

$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{14}\{^{H}_{H}$	und	$C_{10}H_{14}\{^{H}_{Cl}$
Cymol	Terpen		Pfaundler's Chlorid

und lässt das Pfaundler'sche Chlorid als Chlorsubstitutionsproduct eines Terpens erscheinen. Indem Verff. auf diese Beziehung hinweisen, unterlassen sie absichtlich, über die Art, wie das H_2 und HCl an das Cymol angelagert sein möge, hier eine Ansicht zu äussern. Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, die als homologe Terpene zu betrachten seien, schien aber hiernach der geeignete Weg, in dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ das Chlor durch Alkoholradicale zu ersetzen. Versuche in dieser Richtung haben V. Meyer und ter Meer vor einiger Zeit begonnen; die vorliegende Untersuchung ist die Fortführung. Das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ erhält

man mit der grössten Leichtigkeit und in nahezu theoretischer Menge nach der Pfaundler-schen Vorschrift. Es entsteht bekanntlich aus Campher nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_{10}H_{15}Cl.$$

Die Ersetzung des Chlors in demselben durch Methyl haben die Vff. bisher noch nicht durchgeführt, da Natrium und Jodmethyl, wenigstens in offenen Gefässen oder auch wenn der Druck durch Vorlegen von Quecksilber erhöht ist, nicht auf dasselbe einwirken. Sehr leicht aber gelingt es, an Stelle des Chlors in diese Verbindung die Aethylgruppe einzuführen.

Aeterpen, $C_{10}H_{15}-C_2H_5$. — 1 Mol. $C_{10}H_{15}Cl$ und $1^1/_2$ Mol. Jodäthyl wurden in 100 Grm. krystallisirbarem und mit Schwefelsäure sorgfältig gereinigtem Benzol gelöst und zu blanken Natriumscheiben (ca. 3 At.-Gew.), die sich ebenfalls in Benzol (100—150 Grm.) befanden, gegeben. Die Mischung wurde im Kolben mit aufsteigendem Kühler, von dessen oberem Ende ein Rohr 330 Millimtr. tief in Quecksilber taucht, im Wasserbade erwärmt. Die die Verbindung herstellenden Kautschukstopfen waren durch andauerndes Auskochen mit Natriumlauge von Schwefel befreit. Nach kurzem Sieden beginnen die Natronscheiben sich zu spalten und Salzkrusten abzuscheiden, die Zerstückelung derselben schreitet dann rasch und regelmässig fort und nach ca. 16 stündigem Kochen ist an Stelle des Metalls eine dunkle, zerbröckelte Salzmasse vorhanden. Um sicher die Reaction zu beendigen, war nach 8 Stunden noch 45 Grm Jodäthyl zugegeben worden. Die Benzollösung wurde nun von den Salzrückständen abfiltrirt und das Benzol abdestillirt, wobei ein Oel in reichlicher Menge hinterblieb. Die Natriumrückstände liess man dann an der Luft zerfliessen, behandelte sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure und vereinigte das noch erhaltene Oel mit dem zuvor gewonnenen. Das Oel, über Chlorcalcium getrocknet, siedet zwischen 140° und 210° C. Nach mehrmaligem Fractioniren begannen die um 145—160° übergehenden Antheile, namentlich bei Eiskühlung, reichlich Krystalle abzuscheiden, die sich bei weiteren Destillationen vermehrten. Diese wurden mittels eines mit Kältemischung umgebenen Saugfilters gesammelt; aus dem Filtrat ward durch weitere Destillation und gleiche Behandlung noch mehr von ihnen gewonnen. Die Krystalle, gut abgepresst und nochmals destill., schliessl. aus Aether umkrystallisirt, sind der reine Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{15}-C_2H_5$. Die Reaction verlief also in dem erwarteten Sinne:

$$C_{10}H_{15}Cl + JC_2H_5 + Na_2 = NaCl + NaJ + C_{10}H_{15}-C_2H_5$$

und Vff. bezeichnen demgemäss den Kohlenwasserstoff als Aeterpen (abgekürzt für Aethylterpen). Die höher siedenden Oele, welche dem Cymol ähnlich riechen, sind noch nicht untersucht. Das Aeterpen bildet eine blendendweisse Krystallmasse, deren Anblick mit dem des Camphers eine täuschende Aehnlichkeit besitzt; auch der Geruch ist dem des Camphers sehr ähnlich. Die Substanz ist indessen von einer anderen Consistenz, etwa von der des Wachses. Sie schmilzt constant bei 63,5° C. und siedet völlig unzersetzt bei 153° (uncorrigirt, genaue und corrigirte Angabe vorbehalten). Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder zur weissen durchscheinenden Krystallmasse. Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und verdampft an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure liegend sehr bald ohne Rückstand. Für die Analyse musste er, wie Flüssigkeiten, im Glaskügelchen abgewogen werden, da er im offenen Platinschiffchen während des Wägens fortwährend an Gewicht verlor. In Wasser, auf welchem er geschmolzen aufschwimmt, ist er unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Aether, Benzol etc. Die Verff. beabsichtigen, das Aeterpen einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und namentlich zu constatiren, ob es die charakteristischen Merkmale der Terpene zeigt. Sie werden dann auch die übrigen Homologen, die Methyl-, Propyl- etc. Verbindungen darzustellen suchen, sowie sich bemühen, aus dem Chlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, den ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff, sowie andere Derivate desselben zu erhalten. Nach vorläufigen Beobachtungen scheint die Einführung von Propyl mit grosser Leichtigkeit vor sich zu gehen, während man, um Methyl einzuführen, wohl in geschlossenen Gefässen wird arbeiten müssen. Auch werden sie versuchen, ähnliche Umsetzungen mit dem Bromcampher durchzuführen. (Ber. Chem. Ges. **9**, 877.)

W. Kelbe, Ueber *Naphtylphosphinsäure*. Durch Einwirkung von Quecksilberdinaphtyl auf überschüssiges Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohre bei 200° wurde eine dunkel gefärbte Flüssigkeit und ein krystallinischer Rückstand erhalten; letzterer wurde mit Phosphorchlorür ausgezogen, filtrirt und die gesammte Flüssigkeit destillirt. Nachdem das Phosphorchlorür übergegangen, stieg das Thermometer sehr schnell, und es ging gegen 250° eine ölige Flüssigkeit über, die jedoch noch keinen ganz constanten Siedepunkt zeigte. Da die Menge derselben (7,5 Grm.) zur Reinigung durch fractionirte Destillation zu gering war, so zog man vor, die Verbindung (die aller Analogie nach Naphtylphosphorchlorür, $C_{10}H_7PCl_2$, sein musste) in die entsprechende Phosphinsäure überzuführen. Dazu wurde zu dem hochsiedenden Destillate Chlor geleitet, welches unter starker Wärmeentwicklung absorbirt wurde, bis die ganze Masse fest geworden war. Das so gebildete Tetrachlorid, $C_{10}H_7PCl_4$, wurde dann mit Wasser zersetzt. Die Zersetzung geht unter starkem Erwärmen und Entweichen von viel Salzsäure vor sich. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirte die

Säure sogleich in fast zollangen, büschelförmig gruppirten, farblosen Nadeln von der Zusammensetzung der *Naphtylphosphinsäure*, $C_{10}H_7PO(OH)_2$, aus. Dieselbe ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 190°. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1051.)

Ch. A. Bell, Ueber ein *Aethylderivat des Pyrrols*. Derivate des Pyrrols mit Alkoholradicalen sind bereits von Köttnitz (Phenylpyrrol 1873. 22) und Lubavin (Aethylpyrrol 1870. 22) beschrieben. Vf. erhielt Aethylpyrrol, $C_4H_4(C_2H_5)N$, durch trockne Destillation von schleims. Aethylamin; Sdp. 131°; spec. Gew. 0,8881 bei 16°. Vf. will auch noch andere Aminsalze der Schleimsäure in gleicher Weise untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 936.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Möslinger, Ueber das *ätherische Oel der Früchte von Heracleum sphondylium* und einige neue *Octylderivate*. Verf. hatte Gelegenheit, grössere Quantitäten dieses Oeles zu untersuchen und seine Resultate mit früher von anderen Chemikern, namentlich von Zincke, erhaltenen zu vergleichen. Es wurden zwei Jahrgänge untersucht, wobei sich übereinstimmend die folgenden Resulte ergaben: 1. Die von Zincke gemachten Angaben über die Zusammensetzung der am leichtesten siedenden Antheile des Oeles von Heracleum sphondylium sind für fast oder gerade reife Früchte nicht zutreffend; sie gelten wahrscheinlich nur für Früchte, die sich längere Zeit im völligen Reifezustande befunden haben. 2. Dagegen stimmt das Oel von Heracleum sphondylium, was die am tiefsten siedenden Fractionen anlangt, völlig mit jenem von Heracleum giganteum überein, es enthält ebenfalls Aethylbutyrat. 3. Ebenso müssen die Gutzeit'schen Angaben über die Zusammensetzung der Destillationswässer bei Heracleum giganteum auch für diejenigen von Heracleum sphondylium als maassgebend angesehen werden. 4. Das ätherische Oel von Heracleum sphondylium enthält auch geringe Mengen von Hexylverbindungen, und zwar, wie es scheint, nur Hexylacetat. Der bis jetzt aufrecht erhaltene Unterschied der Oele beider Species, bezüglich des Gehalts an Hexylverbindungen überhaupt, muss wegfallen, wenngleich in dem Oele von Heracleum giganteum nicht Hexylacetat, sondern Hexylbutyrat die wesentliche Hexylverbindung ist. 5. Das Oel von Heracleum sphondylium enthält kein Octylbutyrat, dagegen in geringen Mengen die Octyläther höherer Fettsäuren, vorzüglich der Capronsäure, der Caprinsäure und der Laurinsäure, ob auch der daszwischen liegenden oder noch höherer Säuren muss dahingestellt bleiben. — Vf. hat ausserdem folgende neue Octylverbindungen dargestellt u. beschrieben: Natriumoctylat, Octyläther, Octyläthyläther, Octylsulphid, Octylschwefelsäure, Octylphosphin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 998.)

L. Liebermann, Untersuchungen über das *Chlorophyll, den Blumenfarbstoff und deren Beziehungen zum Blutfarbstoffe*. Ueber diese Arbeit, deren schon früher (1875. 807) gedacht ist, liegt jetzt eine ausführliche Mittheilung vor, der wir folgende Hauptresultate entnehmen:

I. Das Chlorophyll ist ein grüner Farbstoff, der in den bis jetzt untersuchten verschiedenen Pflanzen keine, wenigstens optische, nennenswerthe Verschiedenheit zeigt. Er stellt eine salzartige Verbindung dar, indem er aus einer Säure (*Chlorophyllsäure*) und einem zweiten Körper, der also die Rolle einer Base spielt, besteht. Diese zwei Bestandtheile konnten bis jetzt noch nicht vollkommen isolirt werden, doch gelingt es, einen Theil der Säure rein abzuspalten.

II. Nur der basische Bestandtheil, Vf. will ihn *Phyllochromogen* nennen, ist derjenige, der durch Oxydations- und Reductionsmittel die verschiedensten Farben annehmen kann. Er ist wahrscheinlich die Muttersubstanz des Blumenfarbstoffes. Vf. ist zu diesem Ausspruche darum berechtigt, weil er 1. nachweisen konnte, dass der Blumenfarbstoff, indem er durch Reduction grün wird, diejenigen Streifen des Chlorophylls aufweist, die bei der Abspaltung der Chlorophyllsäure, die den ersten Streifen giebt, zurückbleiben sollten; 2. weil er fand, dass sowohl das unzersetzte Chlorophyll, als auch die Chlorophyllsäure solche Farbenveränderungen nicht erleiden; 3. weil nach den Untersuchungen von Fremy, Kromayer und Anderen bekannt ist, dass das Chlorophyll Oxydations- und Reductionsmitteln zugänglicher wird, sobald auch nur partielle Spaltung eintritt, denn dann resultirt ein blauer Körper, der freilich schwieriger, als der Blumenstoff (weil er eben noch unzersetztes Chlorophyll enthält, aber doch grün und orange werden kann.

III. Die Bildung des Blumenfarbstoffes aus dem Blattgrün lässt sich so vorstellen, dass erst durch Einwirkung irgend eines Agens, etwa einer Säure oder eines Ferments, eine Spaltung des Chlorophylls in den sauern und basischen Theil (in Chlorophyllsäure und Phyllochromogen) eintritt, und dass dann der letztere sich durch Oxydation in violetten, blauen oder rothen Blumenfarbstoff verwandelt.

IV. Die Bildung des Farbstoffs welker Blätter lässt sich nicht mit der Bildung der Blumenfarbstoffe vergleichen. Wie Vf. nachgewiesen hat, tritt beim Welken keine tiefgreifende Veränderung des Chlorophylls auf. Das Welken ist eine schwache Reduction des Chlorophylls ohne Spaltung.

V. Das Chlorophyll, resp. der basische Bestandtheil desselben, das Phyllochromogen

und der Blumenfarbstoff, zeigen gewisse Analogien mit dem Blutfarbstoff, denn 1. giebt es dem mit Chamäleon oxydirten Oxyhämoglobin ähnliche Streifen im Spectrum; 2. verhält es sich Oxydations- und Reductionsmitteln gegenüber ähnlich, wie gewisse Derivate des Blutfarbstoffs (Hydrobilirubin, Bilirubin, Bilicyanin, Biliverdin); 3. wollen Viele darin Eisen gefunden haben. 4. Was zwar von keiner solchen Bedeutung, aber erwähnenswerth ist, ist das Chlorophyll in alkoholischer und alkalischer Lösung dem Hämatin gleich dichroitisch. 5. Findet man das Chlorophyll auch als thierisches Pigment fungiren. Pocklington hat es in den Canthariden gefunden, und Vf. kann dessen Angabe auf Grund spectroskopischer Untersuchung bestätigen. (Wien. Sitzungsber. **72**. 599.)

Jos. Böhm, Ueber die *Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen* unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte. Wenn man grüne Zweige von Holzpflanzen unter ausgekochtem Wasser dem directen Sonnenlichte aussetzt, so scheiden sie bisweilen mehr Gas ab, als dem Volumen der Versuchszweige entspricht. Die späteren Portionen dieses Gases sind fast reiner Sauerstoff. — Durch diese Thatsache, welche übrigens ihre Erklärung in den Resultaten der Untersuchungen des Vf's. über das Verhalten von Landpflanzen in indifferenten, sauerstofffreien Medien findet, dürfte vielleicht eine pflanzenphysiologische Frage, welche eben jetzt auf der Tagesordnung ist, wenigstens theilweise ihre Lösung finden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 810.)

Ph. Zöller, *Schwefelkolhenstoff als Conservirungs- und Desinfectionsmittel.* Aus des Vf's. Versuchen mit Fleisch, Brod, Früchten, Hefe und Harn ergiebt sich, dass der dampfförmige Schwefelkohlenstoff ein sehr wirksames Conservirungs- und Desinfectionsmittel ist, indem sehr wenig davon genügt, um jede Schimmelbildung und Fäulnisserscheinung zu verhüten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 707.)

In einer zweiten Mittheilung beschreibt Vf. einen Apparat zur Conservirung sowie weitergehende Versuche. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1080.)

H. Schiff, *Schwefelkohlenstoff als Conservirungsmittel.* Nach des Vf's. Versuchen kann sich die conservirende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf sehr lange Zeit erstrecken. (Ber. Chem. Ges. **9**. 828.)

A. Houzeau, Ueber den *Gebrauch des Chlorcalciums zum Besprengen der Wege* in den Promenaden und öffentlichen Gärten. Verf. theilt mit, dass man in Rouen bereits seit mehreren Jahren die Hauptverkehrstrassen mit einer Chlorcalciumlösung besprengt. Eine Strasse von 1 Kilomtr. Länge und 5 Mtr. Breite erhielt früher täglich 4 Mal (2 Mal früh und 2 Mal Abends) je 4 C.-Mtr. Wasser, und die Kosten der Besprengung betrugen, da das Wasser gratis geliefert wurde, 10 Frcs. per Tag; dagegen consumirt dieselbe Strasse nur 4 C.-Mtr. Chlorcalciumlösung von 33° B. im Preise von 7,50 Frcs. per C.-Mtr., und die Wirkung dauert durchschnittlich 6 Tage, während welcher Zeit man das Sprengen ganz unterlässt. Diese Besprengungsart hat, ausser grösserer Billigkeit, noch den Vorzug, dass das Chlorcalcium die Strassen verbessert, indem sich eine harte Kruste bildet, welche den Boden nicht nur vor allzu rascher Austrocknung schützt, sondern auch den Widerstand gegen Fuhrwerk und Fussgänger erhöht. (C. r. **82**. 1507.)

O. Bach, Ueber die *Verunreinigungen der Leipziger Wässer.* Das städtische Gebiet von Leipzig wird von drei Flüssen berührt: Pleisse, Parthe und Elstermühlgraben (die Elster selbst berührt das städtische Gebiet nicht) und zwar von der Pleisse auf 4400 Schritt, von der Parthe 1900 Schritt und vom Elstermühlgraben 1000 Schritt. Verf. analysirte Wasserproben, welche von den Eintritts- und Austrittsstellen dieser Flüsse entnommen waren, und bestimmte darin die organische Substanz durch Titriren mit übermangansaurem Kali, das Ammoniak, die Schwefelsäure, das Chlor, den Trockenrückstand und ausserdem die in den Wässern enthaltenen suspendirten Substanzen. Ein Liter Wasser enthielt in Grammen:

Fluss		Suspendirt			Gelöst				
		Summa	Mineral.	Organ.	Summa	Schwefelsäure	Chlor	Ammoniak	Organ. Substanz
Pleisse	Eintritt	0,017	0,009	0,008	0,200	0,02155	0,0089	—	0,0017
	Austritt	0,050	0,016	0,034	0,256	0,0264	0,0099	—	0,0030
Parthe	Eintritt	0,016	0,008	0,008	0,210	0,0343	0,0086	0,0004	0,0040
	Austritt	0,012	0,010	0,002	0,214	0,0261	0,0088	Spur	0,0026
Elstermühlgraben	Eintritt	0,029	0,027	0,002	0,240	0,0398	0,0121	—	0,0036
	Austritt	0,032	0,028	0,004	0,242	0,0439	0,0127	—	0,0091

Aus dieser Zusammenstellung der Analysen geht nun zunächst hervor, dass die Pleisse

am meisten verunreinigt Leipzig verlässt. Wenn man aber bedenkt, dass die Elster, deren Durchlauf bald 5 Mal kürzer ist als der der Pleisse, doch während desselben an Schwefelsäure und Chlor nahezu eben so viel und an gelösten organischen Substanzen 3,5 Mal mehr als die Pleisse aufnimmt, so ergiebt sich, dass der Elstermühlgraben als derjenige zu bezeichnen ist, der am meisten verunreinigt wird. Es erklärt sich dies durch seinen Lauf inmitten einer dicht bevölkerten Strasse, und durch das vielfach von der dortigen Bevölkerung betriebene Gewerbe (Fischerei). Dass trotz der grossen Verunreinigung kein Ammoniak oder dessen Oxydationsproducte nachgewiesen werden konnten, erklärt sich wohl aus dem so schnellen Lauf des Mühlgrabens, der von allen drei Flüssen überhaupt der schnellste, und dabei doch der kürzeste ist. Auffallend aber ist der Umstand, dass die Parthe der einzige Fluss ist, in dem, und noch dazu vor seinem Eintritte in die Stadt, Ammoniak in bestimmbaren Mengen nachgewiesen werden konnte, nicht minder, dass dieselbe gleichfalls vor ihrem Eintritte in die Stadt mehr Schwefelsäure als bei ihrem Einflusse in die Pleisse enthält, und dass ein Gleiches von dem Gehalte an organischen Substanzen gilt. Hier findet man eine Erklärung für die Thatsache, dass ein Fluss, der, wie die Parthe, am wasserärmsten und dessen Lauf am trägsten ist, beim Durchlauf durch eine Stadt gebessert wird, darin, dass, noch ehe derselbe überhaupt in Leipzig eintritt, bereits mehrere in unmittelbarer Nähe von Leipzig liegende Fabriken ihre Ablaufwässer in denselben gelangen lassen. An der Pleisse sind allerdings ebenfalls, noch ehe sie in die innere Stadt eindringt, mehrere Fabriken gelegen. Durch den Wasserreichthum und schnelleren Lauf der Pleisse wird aber eine derartige Verdünnung erzielt, dass etwaige durch beregte Fabriken bewirkte Verunreinigungen nicht nehr nachzuweisen sind. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 140.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

K. Exner, Bemerkung zu L. Sohnke's Aufsatz über *Aetzfiguren auf Steinsalzwürfeln.* (Pogg. Ann. **158.** 319.)

Domeyko, Ueber einige *Mineralien aus Chili:* Silberquecksilberchlorojodür (bestehend aus 46 Chlorsilber und 54 Quecksilberjodür), basische Kupfersulphate (C. r. **83.** 451.)

G. vom Rath, Mineralogische Mittheilungen: *Phakolith* von Richmond in Australien; *Sanidin* als Sublimationsgebilde einer doleritischen Lava von Bellingen; Analyse vom *Cavradi; Brookit* von Atliansk im Ural, und *Arkansit,* umgeändert zu Rutil, aus Arkansas; Analyse des *gelben Augits* vom Vesuv; *Kalkspath*, neue Form von Elba; *Glimmerzwilling* vom Vesuv; *Rothgültigerz* vom Andreasberg (Pogg. Ann. **158.** 387.)

T. L. Phipson, *Analyse eines Braunsteines.* Verf. hat einen in Laboratorien und zu metallurgischen Arbeiten viel gebrauchten Braunstein analysirt und zwar mit folgenden Resultaten:

Wasser	2,02	Nickeloxyd	0,04
Mangansuperoxyd	72,17	Kobaltoxyd	Spur
Manganoxyd	6,20	Zinkoxyd	„
Eisenoxyd	3,66	Thalliumoxyd	0,01
Thonerde	0,90	Indiumoxyd	Spur
Yttererde	0,10	Arsensäure	0,15
Baryt	0,58	Phosphorsäure	0,35
Kalk	4,01	Kohlensäure	3,20
Magnesia	0,24	Kali	0,70
Bleioxyd	0,14	Lithion	Spur
Kupferoxyd	0,09	Kiesels. und Bergart	4,00
Wismuthoxyd	Spur	Verlust (Fluor inbegr.)	1,44

Der Mangansuperoxydgehalt wurde in bekannter Weise bestimmt und berechnet. Der Rest des Mangans wurde als Mn_2O_3 angenommen, obgleich ohne Zweifel kleine Mengen MnO darunter sind, sei es als Carbonat, sei es als Phosphat. Die Gegenwart der Phosphorsäure in so beträchtlicher Menge erschwert die Analyse sehr. Die Yttererde wurde gefunden, indem man Schwefelammonium zur Flüssigkeit setzte, welche von den durch Kochen mit einer gemischten Lösung von Natrium- und Ammoniumcarbonat erhaltenen Carbonaten abfiltrirt war; nach 24 Stunden hatte sich ein weisser, gelatinöser Niederschlag abgeschieden, welcher in Salzsäure löslich und durch Ammoniak daraus wieder fällbar, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, in Kali unlöslich, fällbar durch Schwefelammonium und durch Oxalsäure, im Ueberschusse der letzteren, besonders in der Wärme, löslich war und mit Kobaltchlorür auf Kohle geglüht keine blaue Färbung ergab. Dies sind die charakteristischen Kennzeichen der Yttererde, welche sich wahrscheinlich als Phosphat in dem Minerale findet. Zur Abscheidung des Arsens, Bleis etc. muss man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte saure Lösung mindestens 24 Stunden stehen lassen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 9.)

Daubrée, Ueber ein *wasserhaltiges Aluminiumsilicat,* welches seit der Römerzeit als

Quellabsatz in der Therme von Saint-Honoré entstanden ist. Dasselbe besteht aus 76,60 Kieselsäure, 12,60 Thonerde, 2,30 Eisenoxyd, 1,80 Kalk, einer Spur Magnesia u. 6,30 Wasser. (C. r. **83**. 421.)

A. Fleischer, Ueber *Schwefelsäurequellen* auf dem Porjáer Büdösberge und die Büdöshöhle. (Ber. Chem. Ges. **9**. 995.)

F. Wreden und **A. Fuchs,** Untersuchung des *Mineralwassers und des Salzes aus der Mutterlauge*, welche beim Sieden der Soole zurückbleibt, der sogenannten „*dreiprocentischen Soljanka*", einer Quelle in *Ciechocinek*. Das Mineralwasser dieser Quelle hat dieselben Bestandtheile und in denselben relativen Mengen, wie die „fünfproc. Soljanka" (1874. 662). Der Unterschied beschränkt sich nur auf eine Verschiedenheit der absoluten Quantitäten der gelösten festen Substanzen, was auf die Gleichartigkeit der geologischen Formationen, welche die Quellen mit Mineralien versorgen, hinweist. Wegen des ausserordentlichen Reichthums an Kochsalz muss das Mineralwasser von Ciechocinek zu den dem Meerwasser nahe stehenden gezählt werden. Sie unterscheiden sich nur darin, dass in dem letzteren die Magnesiumsalze und namentlich das SO_4Mg, welches in den besagten Quellen gar nicht zugegen ist, in grösseren Quantitäten vorhanden sind. Alsdann ist das Meerwasser reicher an Gyps und entbehrt vollkommen $CaCl_2$ und $CaCO_3$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1028.)

7. Analytische Chemie.

Orsat's *Apparat zur Untersuchung der Rauchgase* (vgl. 1875. 666); Verbesserung desselben. (Pol. J. **221**. 281.)

H. G. Blackley, Ueber eine *neue Form des Ureometers*. Verf. beschreibt einen vereinfachten Apparat, um den Harnstoff durch unterbromigsaures Natron zu zersetzen und den dabei freiwerdenden Stickstoff zu messen. (Chem. N. **33**. 256; Ber. Chem. Ges. **9**. 1135.)

E. Frankland, Ueber die *Analyse der Trinkwässer*. (Journ. Chem. Soc. **29**. 825; C.-Bl. 1876. 472.)

E. W. Davy, Ueber eine Verbesserung im *Nachweis des Arsens*. Um bei der Marsh'schen Methode den Uebelstand zu vermeiden, dass das Zink und die Salzsäure häufig arsenhaltig sind, schlägt Vf. vor, von dieser Art der Wasserstoffentwicklung gänzlich Umgang zu nehmen und statt dessen Natriumamalgam und Wasser zu benutzen. Als passendstes Verhältniss zur Bereitung eines solchen Amalgams schlägt er vor 1 Gew.-Thl. Natrium und 8 Gew.-Thle. Quecksilber. Die Vereinigung beider erfolgt leicht und gefahrlos, wenn man das Quecksilber in einer Proberöhre mässig erwärmt und das Natrium nach und nach in kleinen Stückchen zusetzt. Das Product, noch warm flüssig, wird beim Erkalten hart und zerbrechlich; um es daher gut aus der Röhre zu bringen, stürzt man dieselbe gleich in eine Porcellanschale um, zerbröckelt die Masse und hebt sie in einem verschlossenen Glase auf. Von diesem Amalgam macht man zu dem in Rede stehenden Zwecke in der Weise Gebrauch, dass man die verdächtige Flüssigkeit oder trockene Substanz, letztere nebst etwas Wasser, auf den Boden einer Proberöhre bringt, ein Stück Amalgam von der Grösse eines Weizenkornes zufügt, und gleich darauf die Oeffnung der Röhre mit einem Stücke Filtrirpapier oder einem Porzellandeckel, jenes oder diesen mit einer stark angesäuerten Silbernitratlösung befeuchtet, verschliesst. Bei Gegenwart von Arsen entsteht dann auf der befeuchteten Stelle ein schwarzer oder dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber, und zwar in Folge des Processes: $H_3As + 6(AgO + NO_5) = 6Ag + AsO_5 + 6NO_5 + 3HO$. Die dazu erforderliche Silberlösung bereitet man durch Auflösen von 1 Grm. Nitrat in 24 Grm. Wasser und Zusatz von 2 Tropfen starker Salpetersäure. Um vor mechanischer Berührung von Partikelchen aus dem Röhreninhalte, welche mit dem Gasstrome etwa emporgerissen werden könnten, mit dem befeuchteten Papiere oder Deckel gesichert zu sein, thut man gut, dem einen oder anderen noch eine Unterlage, bestehend in einem Scheibchen Filtrirpapier, zu geben. Zur deutlichen Hervorbringung dieser Reaction bedarf es nur äusserst geringer Spuren von Arsen; so giebt schon 0,00006 Grm. arsenige Säure, aufgelöst in 1 C.-C. Wasser, dieselbe in wenigen Augenblicken, aber man kann noch weit weniger erkennen, denn Verf. konnte die Verdünnung noch bis auf das 100fache fortsetzen und erhielt immer noch eine Reaction.

Ferner hat er gefunden, dass nicht nur schon vorhandene arsenige Säure sich so verhält, sondern dass auch andere Arsenverbindungen, in Wasser lösliche und unlösliche, sich direct dazu eignen, z. B. die Sulphide, Operment und Realgar, die alkalischen Arseniate, gepulvertes metallisches Arsen, die verschiedenen arsenikalischen grünen, gelben, rothen etc. Farben für sich oder auf Papier, Geweben etc. Die gleichzeitige Anwesenheit organischer Materie scheint die Empfindlichkeit dieser Methode nicht zu beeinträchtigen, denn in Milch, Thee oder Kaffee, Bier, Suppe oder Haferbrei (stirabout) konnte eine höchst geringe Menge arsenige Säure eben so leicht nachgewiesen werden.

Uebrigens darf nicht unerwähnt bleiben, dass das Antimon sich unter gewissen Umständen ähnlich gegen Natriumamalgam verhält, wie das Arsen, denn es bildet mit nascirendem Wasserstoffe gleichfalls ein Gas, welches Silbernitrat schwärzt, nur mit dem

Unterschiede, dass die Färbung aus einer Verbindung des Antimons mit Silber besteht: $H_3Sb + 3(AgO + NO_5) = Ag_3Sb + 3NO_5 + 3HO$. Indessen tritt das Antimonwasserstoffgas, wie zuerst Fleitmann gefunden hat, in stark alkalischen Flüssigkeiten immer nur spurweise auf, und da das Natriumamalgam die Probeflüssigkeit bald stark alkalisch macht, so liegt darin schon von selbst ein Zustand, der das Entstehen jenes Gases verhindert. Säuert man aber stark an und setzt dann erst das Amalgam hinzu, oder säuert man nach dem Zusatze des Amalgams an (am besten mit Weinsteinsäure), so erhält man bei Gegenwart von Antimon reichlich Antimonwasserstoff. Man hat es mithin nach dieser Methode ganz in seiner Gewalt, nicht nur beide Metalle (Arsen und Antimon) von einander zu unterscheiden, sondern auch von einander zu trennen. Um sich zu vergewissern, ob die entstandenen Flecken Arsen oder Antimon enthalten, kann man auf verschiedene Weise verfahren, am besten so, dass man das Papier oder Porcellan mit Schwefelammonium behandelt, wodurch alle Metalle in Sulphide übergeführt werden, und das Schwefelsilber ungelöst bleibt. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt dann gelbes Schwefelarsen oder orangerothes Schwefelantimon zurück, von denen sich nur letzteres in Salzsäure löst. Die nähere Prüfung der schwarzen Flecke auf Arsen oder Antimon wäre dann indicirt, wenn sie sich sehr langsam und schwach gebildet haben, weil auch Wasserstoff allein auf Silberlösung, obwohl nur äusserst wenig, reducirend wirkt.

Endlich muss man im Auge behalten, dass nur frisch mit der Silberlösung betupftes Papier benutzt werden darf; denn bleibt solches Papier einige Zeit, zumal bei nicht vollständiger Abhaltung des Lichtes, liegen, so bekommt es von selbst schwärzliche Flecke. (Americ. Chem.; Pharm. Centralh. **17**. 275.)

P. Muir, *Volumetrische Bestimmung des Wismuths.* (Journ. Chem. Soc. **29**. 483; C.-Bl. 1876. 359)

8. Technische Chemie.

D. Klein, Ueber die *Anwendung des borsauren Calciums in der Zuckerraffinerie.* Verf. hat hierüber Versuche angestellt und kommt zu dem Resultate, dass durch Anwendung des einfach-borsauren Calciums an Stelle des Kalkes das Rendement erhöht und die Menge des in die Melasse übergehenden krystallisirbaren Zuckers vermindert werde, indem dieses Salz die Bildung von Glykose verhindert. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 127.)

Hilger, Ueber die *Erkennung fremder Farbtoffe im Rothweine.* Für deutsche Verhältnisse kommen von fremden Farbstoffen besonders die Heidelbeeren, Malven, Kermesbeeren und Fuchsinlösung in Betracht. Vf. giebt das Verhalten derselben, verglichen mit den reinen Rothweinen, an und stellt seine Resultate in folgender Tabelle zusammen:

	Wasserstoff (Zink u. Salzs.)	Ammon	Aetzkali (concentrirt)	Schwefels. Kupferoxyd	Amylalkohol
Malvenfarbstoff	entfärbt nach kurzer Zeit	färbt grün, allmälig in Gelb übergehend	braune Farbe	färbt intensiv blau	löst beim Schütteln viel Farbstoff mit rother Farbe, an den Berührungsschichten violet sich ausscheidend
Kermesbeerensaft (Phytolacca)	entfärbt nach Verlauf von 12 Stdn., auch in conc. Form	färbt sof. gelb	färbt sof. gelb	färbt dunkelbraun ins Grüne überübergehend	löst nicht die geringste Spur des Farbstoffes
Heidelbeerensaft	entfärbt sehr langsam, erst nach 12—24 st. Einwirkung v. Wasserstoffgs.	färben zuerst violet, das aber allmälig in Roth und endlich in Braun übergeht		färbt prachtvoll violet	nimmt fast allen Farbstoff auf unter intensiver Färbung
Fuchsin	entfärbt sofort	Entfärbung	Entfärbung	—	ebenso
Echter Rothwein	entfärbt ebenfalls nach längerer Einwirk.	verändert die Farbe allmälig zu Braun	verhält sich wie Ammon	bewirkt erst keine Veränderung, dann allm. Uebergang zu Braun	nimmt kleine Mengen Farbstoff auf u. färbt sich roth

(N. Rep. Pharm. **25**. 431.)

Thermische Bildung des Hydroxylamins oder Oxyammoniaks,

von

BERTHELOT.

Vf. hat eine gesättigte wässerige Lösung von Chlorwasserstoff-Oxyammoniak durch Kali zersetzt. Man weiss, dass das hierbei in freiem Zustande abgeschiedene Oxyammoniak sich sogleich in Stickstoff und Ammoniak nach der Gleichung

$$NH_3O_2 = {}^1/_3NH_3 + {}^2/_3N + H_2O_2$$

zersetzt (LOSSEN). Nachdem festgestellt war, dass sich hierbei (ausser einigen Procenten Stickoxydgas) in den ersten Momenten der sehr lebhaften Reaction kein anderes Zersetzungsproduct bildet u. dass die bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Minuten zersetzte Menge Oxyammoniak auf ${}^4/_5$ des Gesammtgewichtes steigen kann, führte Vf. die Reaction im Calorimeter aus und sammelte in dem Apparate selbst die entwickelten Gase, so dass sie genau gemessen werden konnten. Der Apparat ist zu complicirt, um hier ohne Zeichnung beschrieben werden zu können; die Ausführung des Versuches aber ist sehr einfach. Die dabei entwickelte Wärmemenge lässt sich genau messen und die Reaction kann so geleitet werden, dass sie von einem bestimmten Anfangszustande sogleich zu einem genau bestimmten Endzustande führt. Folgendes sind die Resultate:

NH_3O_2 gelöst $= {}^2/_3N + {}^1/_3NH_3$ gelöst $+ H_2O_2$ entw. $+ 57{,}3$ und $+ 56{,}7$; im Mittel $+57{,}0$ NH_3O_2 gelöst $+$ HCl verdünnt entw. bei 24^0 $+ 9{,}2$

NH_3O_2,HCl in Wasser gelöst bei 24^0 (1 Salz + 90 Wasser) $-3{,}31$.

Für die Bildung aus den Elementen hat man:

$N + H_3 + O_2 = NH_3O_2$ gelöst entwickelt	$+23{,}7$
$N + H_3 + O_2 +$ HCl verdünnt $= NH_3O_2$,HCl gelöst	$+39{,}5$
$N + H_4 + O_2 +$ Cl verdünnt $= NH_3O_2$,HCl kryst.	$+75{,}5$

und für andere Bildungsweisen

NH_3 gelöst $+ O_2 = NH_3O_2$ gelöst	$-11{,}4$
NH_3,HCl fest $+ N_2 = NH_3O_2$,HCl kryst.	$-15{,}1$.

Die letzten beiden Reactionen sind rein theoretisch; sie sind endothermisch wie die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes oder Stickoxyduls.

Man hat ferner:

$NO_2 + H_3 = NH_3O_2$ gelöst . . . . . $+67{,}0$

Diese Reaction tritt unter Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe wirklich ein, wobei mehr Wärme entwickelt wird als bei Bildung von freiem Wasserstoffe unter den Versuchsbedingungen.

Die folgende Gleichung

NH_3O_2 gelöst $+ H_2 = NH_3$,H_2O_2 gelöst . . . . . $+80{,}4$

zeigt, dass das Oxyammoniak durch nascirenden Wasserstoff leicht in Ammoniak umgewandelt werden muss, woraus sich erklärt, dass das erstere bei der Reduction der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes nur unter gewissen Bedingungen entsteht.

Unter allen Umsetzungen, welche die Salpetersäure als Oxydationsmittel bewirken kann, findet die Entstehung des Oxyammoniaks und des Stickoxydes mit der geringsten Wärmeentwickelung Statt, denn jedes Aequivalent Sauerstoff, welches die verdünnte Salpetersäure an einen oxydirbaren Körper abgiebt, entwickelt in dem einen wie in dem anderen Falle 12,0 Cal. weniger als freier Sauerstoff, während die Bildung des Ammoniaks nur $-7{,}6$ weniger, die des Stickstoffes $+1{,}5$ mehr ent-

wickelt. Für die Einwirkung von Sauerstoff auf Oxyammoniak gelten folgende Gleichungen:

NH_3O_2 verdünnt + O	= N + 3HO	+79,8
NH_3O_2 „ + O_2	= NO + 3HO	+70,8
NH_3O_2 „ + O_4	= NO_3 verdünnt + 3HO . .	+53,9
NH_3O_2 „ + O_5	= NO_5 verd. + 3HO . .	+72,4

und für die Einwirkung der Alkalien:

NH_3O_2,HCl gelöst + KO verdünnt	. . . . .	+4,44
„ „ NH_3 „	. . . . .	+3,20.

Die beiden letzteren Reactionen endigen in der That mit der vollständigen Verdrängung des Oxyammoniaks in verdünnten Lösungen. Mit conc. Kali dagegen wird das Oxyammoniak, wie bereits erwähnt, zerstört. Mit einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung wird das Oxyammoniak ohne Zersetzung deplacirt, selbst nach Verlauf von mehreren Tageu. Für gasförmiges Ammoniak verlangt die Theorie

NH_3O_2,HCl fest + NH_3 Gas = NH_3,HCl fest = NH_3O_2 entw. $+12{,}6-\alpha$

wo α die Lösungswärme von NH_3O_2 ist.

In der That hat Vf. beobachtet, dass das trockne Chlorwasserstoffoxyammoniak Ammoniakgas rasch absorbirt und zwar in dem Verhältnisse von 1 Aeq. und selbst mehr. Wenn man einen grossen Ueberschuss von Ammoniak anwendet u. dasselbe rasch beseitigt, so enthält es kaum einige Procent eines in Wasser wenig löslichen Gases, woraus folgt, dass die Zersetzung des Oxyammoniaks unter diesen Umständen nicht merklich ist. Indessen finden sich doch einige Procente Oxyammoniakdämpfe in dem Gase; denn wenn man dasselbe mit einigen Tropfen Wasser behandelt, welche diesen Dampf zugleich mit dem Ammoniak lösen, das nicht gelöste Gas beseitigt u. dann dem Wasser ein Stück Kalihydrat hinzufügt, so wird das Oxyammoniak rasch unter Entstehung von Stickstoff zerstört. Diese Thatsachen gestatten die Annahme, dass das Oxyammoniak in freiem Zustande als Flüssigkeit, welche den gebildeten Salmiak durchtränkt, vorhanden ist; seine Dampfspannung lässt auf einen Siedepunkt, der dem des Wassers nahe liegt, schliessen. Allein das Oxyammoniak bleibt nicht bestehen, sondern zersetzt sich nach und nach in Stickoxydul und Ammoniak:

$$NH_3O_2 = {}^1/_2\,NO + {}^1/_2\,NH_3 + 1{}^1/_2\,HO.$$

Nach 24 Stunden sind ungefähr $^2/_3$ der ganzen Menge in dieser Weise zersetzt; $^1/_7$ etwa zersetzt sich in Stickstoff und in Ammoniak. Die Hauptreaction, bei welcher Stickoxydul auftritt, entwickelt nach der Theorie +41,1 Cal., d. h. 15,9 weniger, als die Reaction, welche Stickstoff giebt. Das Oxyammoniak ist nur bei Gegenwart von Säuren, durch deren Vereinigung ihm ein Theil seiner Energie entzogen wird, beständig. Vf. hat gezeigt, dass weder überschüssige Chlorwasserstoffsäure noch Fluorbor Zersetzung bewirkt.

Bei der freiwilligen Zersetzung des Oxyammoniaks entwickelt sich um so mehr Wärme, je rascher dieselbe eintritt. Die einfachste Zersetzung

NH_3O_2 gelöst = N + H + H_2O_2 würde entwickeln +45,3,

allein der nascirende Wasserstoff bleibt unter diesen Bedingungen ganz mit dem Stickstoffe verbunden und bildet Ammoniak unter Wärmeentwickelung; auch diese Zersetzung ist nicht beobachtet worden. An ihrer Stelle trennt sich $^1/_3$ des Stickstoffes in Ammoniak, wodurch noch +11,7 mehr entwickelt werden. Die Bildung von Wasser, welche a priori am einfachsten erscheint, ist nur bei der raschen Zersetzung, die durch Kali bewirkt wird, überwiegend, wahrscheinlich wegen der Tendenz dieses Alkalis zur Hydratbildung unter Wärmeentwickelung. Bei der freiwilligen Zersetzung, welche bei der Gegenwart von Ammoniak langsam von Statten geht, sieht man im Gegentheile Stickoxydul unter einer weit geringeren Wärmeentwickelung (+41,1) auftreten.

Constitution. — Die Spaltung des Oxyammoniaks, zu der 2 Moleküle gehören, von denen das eine dem anderen den Wasserstoff entzieht, erinnert an die Spaltung eines Aldehydes in Alkohol (oder vielmehr in Kohlenwasserstoff) und die entsprechende Säure:

$$2NH_3O_2 = NH_3 + (N_2O_2 + H_2O_2).$$

Man wird hier bemerken, dass die langsame Zersetzung zugleich diejenige ist, welche die geringste Wärme entwickelt, und diejenige, welche unter den schonendsten Bedingungen eintritt: Sie findet übrigens genau bei derselben Temperatur Statt, wie diejenige, welche die meiste Wärme entwickelt. Allein diese Relationen haben nichts Nothwendiges an sich, und man könnte zahlreiche andere Beispiele citiren, wo eine langsame Zersetzung mehr Wärme entwickelt als eine rasche bei derselben Temperatur (Zersetzung von Bariumsuperoxyd durch eine verdünnte Säure; Zersetzung eines Hypochlorites durch eine verdünnte Säure etc.). Die Bedingungen einer mehr oder weniger raschen Wirkung oder einer mehr oder weniger hohen Anfangstemperatur regeln nicht den Gang der Erscheinungen. Derselbe ist vielmehr bedingt einerseits durch die allgemeine Tendenz der Erhaltung des Anfangsmoleculartypus und andererseits durch das Streben eines jeden Systemes zu demjenigen Zustande, welcher dem Maximum der Wärmeentwickelung entspricht, immer vorausgesetzt, dass die entsprechenden Körper sich unter den Versuchsbedingungen zu bilden beginnen können. Um die Realisation der für diese letzteren Körper günstigen Bedingungen zu vermeiden, erhöht man eben die Temperatur u. beschleunigt die Reaction. Hierdurch begünstigt man die Erhaltung des ursprünglichen Moleculartypus. Wenn man die Richtigkeit dieser Erwägungen zugiebt, so wird man zu der Annahme geführt, dass sich der in dem Oxyammoniak enthaltene Sauerstoff, theilweise wenigstens, in einem Zustande befindet, der weiter von demjenigen des Wassers als dem des Sauerstoffes im Stickoxydul ist. Das Oxyammoniak würde daher ein complexer Typus, vergleichbar mit den Amiden, sein, der zu gleicher Zeit von dem Ammoniak u. dem Stickoxydul derivirt.

Dass man es mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht auf die Haupttypen der organischen Chemie beziehen und daraus etwa eine Verbindung machen darf, welche zugleich die Charaktere eines Alkalis und die eines sauerstoffhaltigen Körpers, Alkohols, Aldehyds oder Säure in sich vereinigt, dies scheint aus den folgenden Beziehungen hervorzugehen, welche zeigen, dass man die Begriffe der Thermochemie auf das Studium der Constitution der Körper anwenden kann.

Die Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in Alkohol durch Addition von Sauerstoff ist der Substitution von Wasserstoff, H_2, durch die Elemente des Wassers, H_2O_2, äquivalent, oder in der Sprache der Atomisten ausgedrückt, der Substitution von H durch das hypothetische Hydroxyl HO_2:

$$C_2H_4 + O_2 = C_2H_4O_2,$$

d. h. $C_2H_2(H_2)$ wird umgewandelt in $C_2H_2(H_2O_2)$,

oder $C_2H_3(H)$ in $C_2H_3(HO_2)$;

nun aber werden bei der Umwandlung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffes in einen gelösten Alkohol +42 Cal. entwickelt. Die Bildung des Alkoholtypus gemäss dieser Reaction ist demnach mit einer beträchtlichen und charakteristischen Wärmeentwickelung verknüpft. So aber verhält sich die Sache bei der Umwandlung von Ammoniakgas in Oxyammoniak nicht:

NH_3 Gas $+ O_2 = NH_3O_2$ (gelöst) würde absorbiren $-2{,}5$.

Die beiden Reactionen sind also in Bezug auf die dabei Statt findende moleculare Arbeit nicht vergleichbar, und das Wort *Hydroxylamin*, welches einer solchen Analogie entsprechend gewählt ist, drückt eine gänzlich hypothetische Constitution aus.

Nehmen wir andererseits die Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in einen Aldehyd durch Fixation von Sauerstoff an, so tritt hier gleichfalls eine bedeutende

Wärmeentwickelung auf, welche sogar noch grösser ist als die bei der Entstehung des entsprechenden Alkohols.

C_4H_4 Gas + O_2 = $C_4H_4O_2$ gelöst entwickelt . . . +58
C_6H_6 Gas + O_2 = $C_6H_6O_2$ „ . . . +76,5

Die hierbei Statt findenden molecularen Arbeiten sind daher noch weniger mit den bei der Umwandlung des Ammoniaks in Oxyammoniak auftretenden vergleichbar als jene.

Endlich sind die Wärmemengen, welche bei der Umwandlung eines Aldehyds in die entsprechenden Säure frei werden noch bedeutender:

$C_4H_4O_2$ Gas + O_2 = $C_4H_4O_4$ gelöst . . . . . +76,5
$C_6H_6O_2$ Gas + O_2 = $C_6H_6O_4$ „ . . . . . +81

Diese drei Reactionen sind die Haupttypen, die man in der organischen Chemie für eine directe Addition von Sauerstoff hat. Da keine derselben mit der Bildung des Oxyammoniaks vergleichbar ist, so wird man zu der Annahme geführt, dass letztere einen Typus für sich bildet. Wollte man es mit irgend einem anderen schon bekannten Körper vergleichen, so könnte dies am besten noch das Oxyd des Triäthylphosphins sein, welches sich mit Säuren wie das Oxyammoniak verbindet.

Ohne weiter auf Betrachtungen dieser Art einzugehen, beschränkt sich Vf. auf die Schlussbemerkung, dass die thermischen Beobachtungen die Unbeständigkeit des Oxyammoniaks bestätigen und präcisiren, eine Unbeständigkeit, welche auf den exothermischen Charakter seiner verschiedenen Zersetzungsmethoden zurückzuführen ist. (C. r. 83. 473.)

Kleine Mittheilungen.

Mineralogisches von der Insel Siphnos; von X. Landerer. Auf der Insel Siphnos, am Rande des Meeres gelegen, existirten früher Goldgruben. An den betreffenden Stellen finden sich zur Zeit grosse tiefe Höhlungen, welche sich theils über dem Meeresspiegel befinden, theils im Meeresgrunde noch zu erkennen sind. Heutigen Tages sind diese ehemaligen Goldgruben Eisensteinlager zu nennen, Rotheisenstein mit Kalkspath durchwachsen und mit verwittertem Spatheisenstein, Zinkblende und Eisenkies. Alles früher darin gefundene Gold scheint mit aller Sorgfalt bis auf die letzte Spur weggenommen und keine Hoffnung zu sein, ein anderes Goldlager wieder aufzufinden. Zum Beweise der Existens von früheren Goldgruben sagt Herodot: Die Wohlfahrt von Siphnos beruht besonders auf dem Vorhandensein von Gold- und Silberbergwerken, also, dass von dem Zehnten der gewonnenen Erze ein Schatz in Delphi niedergelegt ist, gleich gross wie der der meisten anderen opfernden Staaten. Pausanias giebt folgende Nachricht von den Bergwerken: Im hiesigen Bezirke des Apollotempels zu Delphi wurde auch ein Schatzhaus von den Siphniern erbaut aus folgender Ursache. Die Insel der Siphnier hatte Goldbergwerke und der Gott befahl ihnen, den Zehnten des Ertrages nach Delphi zu bringen. So liessen sie ein Schatzhaus bauen und gaben den Zehnten ab. Als sie vor Habgier die Darbringung unterliessen und die Schätze unter sich vertheilten, da überschwemmte das Meer diese Bergwerke und machte dieselben unsichtbar.

Ferner wurde auf der Insel der Lapis Siphnius gefunden, worüber Plinius sagt: auf Siphnos giebt es einen Stein, der ausgehöhlt und zu Gefässen zum Kochen von Speisen und Aufbewahren von Esswaren benutzt wird. Mit Oel heiss gemacht, wird der Stein schwarz und erhärtet; von Natur ist er sehr weich. Dieser Topfstein (lapis ollarius) dürfte sich vielleicht noch in den Glimmerschieferlagen der Insel finden, aber in Gegenden, die zu durchstreichen auch für den geübten Bergsteiger sehr schwierig und gefährlich ist. Auch finden sich auf der Insel schön gestreifter Marmor, Hornblende mit Granaten und sehr gute Bausteine, und wie es scheint, existiren Einlagerungen von silberhaltigen Bleierzen, die auf Werkblei verschmolzen wurden, welches man abtrieb. In letzterer Zeit wurden grosse Klumpen von Bleiplatten mit anhängenden Scherben von Treibherdmaterial gefunden. (B. u. Hüttenm. Ztg. 35. 94.)

Ueber eine Dampfschwitzhöhle auf der Insel Mylos, von X. Landerer. Auf der vulkanischen Insel Mylos, wo alle möglichen vulkanischen Producte vorkommen (Schwefelerden,

Trachyt zu Mühlsteinen, vulkanische Asche, Tuffstein, Basalt, Obsidian, Alaunerde, Vitriolerden findet sich eine natürliche Dampfhöhle mit einer Temperatur von 22° R., die seit vielen Jahren durch Ummauerung als Schwitzbad angewandt und mit einer steinernen Treppe versehen ist. Von dieser aus gelangt man durch einen sehr niedrigen Gang in eine andere natürliche Höhle, in welcher das Thermometer 38° R. zeigt und welche ein gegen Rheumatismus sehr wirksames Dampfbad ist. Auf derselben Insel findet sich zu Feringlu eine zweite Höhle, in welcher neben Dampf schweflige Säure sich entwickelt.

Im ganzen Oriente wird noch eine ähnliche Höhle auf der ebenfalls vulkanischen Insel Nissynos zu Pyria getroffen, in deren Nähe sich Schwefelgruben finden. Aus einer Felsenspalte daselbst tritt ein glühend heisser, ganz trockner und geruchloser Luftstrom aus. Die Spalte ist mit einem Häuschen überbaut, welches als Schwitzbehälter bei 40—42° R. für Rheumatische dient. Es ist empfohlen, derartige Localitäten zum Ausbrüten von Eiern anzuwenden. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 95.)

Technische Notizen.

Die chemische Industrie Deuschlands. (Forts. aus vor. Nr.) Die *Salpetersäure* hat in neuerer Zeit durch ihre Benutzung in der Anilinfarben- und Alizarin-Fabrication, sowie durch die gesteigerte Production der Schwefelsäure, des Nitroglycerins und der Schiessbaumwolle eine vermehrte Anwendung gefunden. Von den Salzen dieser Säure ist die Kaliverbindung das bei Weitem wichtigste. Dasselbe wird in Deutschland fast ausschliesslich durch Umsetzung des Natriumnitrats mit Kaliumchlorid gewonnen.

Das *Blutlaugensalz* als Ausgangspunkt der übrigen cyanhaltigen Verbindungen findet als solches zur Hervorbringung blauer Farben, oder in Form von Cyankalium in den verschiedensten Industriezweigen mannigfache Verwendung. Indessen ist die Anwendung des Berliner Blaues eine sehr beschränkte geworden, so dass die Fabrication des Blutlaugensalzes in Deutschland, namentlich da auch die thierischen Abfälle in Folge ihrer bedeutenden Nachfrage zu künstlichen Düngstoffen eine Preiserhöhung erfuhren, in neuester Zeit nur geringe Fortschritte machte. Die vielfach angestellten Versuche, den Stickstoff der Cyanverbindungen aus anderen, als aus thierischen Quellen zu entnehmen, haben bisher noch keine praktische Verwerthung gefunden.

Die Fabrication des *Alauns* und der *schwefelsauren Thonerde*, welche eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei, Zeugdruckerei und Weissgerberei, sowie auch in der Papierfabrication finden, ist so gut wie unverändert geblieben, nur hat man in dem Alaune das Kali durch Ammoniak ersetzt, so dass also fast nur noch Ammoniakalaun in den Handel kommt.

Die *Oxalsäure*, bis vor wenig Jahren ausschliesslich Monopol engl. Fabriken, ist in neuester Zeit auch in Deutschland Gegenstand einer ausgedehnten Fabrication geworden.

Noch immer ist es die Oxydation des Alkohols einerseits u. die trockene Destillation des Holzes andererseits, welche uns das Material für die fabrikmässige Gewinnung der *Essigsäure* und der zahlreichen, in der Technik in Anwendung kommenden Salze derselben liefern.

Zur Darstellung des *essigsauren Bleies* kommt fast ausschliesslich der Essig aus Alkohol zur Anwendung, weil letzterer für diesen Fabricationszweck die Steuerbonification geniesst und somit ohne Schwierigkeit mit dem Holzessig concurriren kann. Anders liegt die Frage bei den übrigen Essigsäureartikeln, welchen für den dabei verarbeiteten Alkohol keine Rückvergütung zu Theil wird. Hier ermöglichen nur die augenblicklich ungewöhnlich billigen Preise des Alkohols eine mühsam aufrecht zu erhaltende Concurrenz mit den dem Holzessig entstammenden Essigsäure-Producten.

Die massenhafte Production der *Holzessigsäure* ist der sehr bedeutenden Ausdehnung zu danken, welche die mit der trockenen Destillation des Holzes im Zusammenhange stehenden industriellen Anlagen genommen haben. Der bedeutende Consum von Holzgeist in den Anilinfarbenfabriken, verbunden mit der in den technischen Gewerben immer mehr wachsenden Nachfrage nach Essigsäure und ihren Salzen, liessen mit einem Male die Verwerthung des verhältnissmässig immer noch grossen Holzreichthums Deutschlands in dieser Richtung sehr lohnend erscheinen, so dass derartige Anlagen wie Pilze aus der Erde schossen. Durch das Darniederliegen der Anilinfarbenfabrication ist die Nachfrage einer Ueberproduction gewichen, die im Augenblicke schwer auf diesem Industriezweige lastet und sich namentlich bei der Essigs. in ganz beispiellosen Preisrückgängen kundgiebt.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 40. **Chemisches** 4. October 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Dewar, Ueber *Herstellung eines Vacuums.* Die zu evacuirende Röhre wird mit Bromdämpfen gefüllt und dann ein Stück Holzkohle hineingebracht. Man verbindet hierauf die Röhre mit einer Quecksilberluftpumpe und wenn diese nichts weiter entzieht, schmilzt man die Röhre zu und lässt den höchst geringen Rückstand von Brom durch die Kohle absorbiren. (Chem. N. **33**. 255.)

Th. Carnelley, Ueber *Bestimmung hoher Schmelzpunkte* mit besonderer Rücksicht auf die der Metallsalze. (Journ. Chem. Soc. **29**. 489.)

E. v. Meyer, Beitrag zur Theorie der *katalytischen Wirkungen des Platins.* Vf. zählt zunächst die verschiedenen bisher über diese Erscheinung aufgestellten Hypothesen auf; dieselben bewegen sich wesentlich in zwei einander entgegengesetzten Richtungen, indem man einerseits eine blos mechanische Wirkung des Platins, andererseits eine wirklich chemische, wenn auch vorübergehende Bindung des Sauerstoffes annahm (DE LA RIVE). Vf. hat, um hierüber zu entscheiden, Versuche angestellt, die in Zusammenhang mit den von ihm früher (S. 273) ausgeführten stehen. Dort wurde gezeigt, dass, wenn man auf ein Gemenge von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff Platin einwirken lässt, das Kohlenoxyd immer in beträchtlich höherem Maasse (7—8fach) oxydirt wird als der Wasserstoff. Bei den vorliegenden Versuchen wandte Vf. sauerstofffreie Gemenge von Kohlenoxyd u. Wasserstoff an und führte nicht metallisches Platin, sondern Platinoxydul, Platinoxyd und Platinoxydhydrat ein. Hierbei ergab sich, dass nicht das Kohlenoxyd, sondern der Wasserstoff vorzugsweise, wenn auch nicht in so überwiegendem Maasse oxydirt wurde. Sauerstoff, der an Platin chemisch gebunden ist, wirkt sonach anders als freier, und die de la Rive'sche Hypothese, dass bei der katalytischen Wirkung des Platins auf Gemenge von Sauerstoff und brennbaren Gasen jener zuerst chemisch gebunden wird, erscheint somit unzulässig. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 124.)

3. Anorganische Chemie.

L. Naudin und **F. de Montholon,** Ueber die *Zersetzung der unlöslichen Carbonate durch Schwefelwasserstoff.* ST.-CLAIRE DEVILLE hat die Zersetzung der in Wasser löslichen alkalischen Carbonate durch Schwefelwasserstoff dadurch erklärt, dass die Kohlensäure des Salzes in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff flüchtig ist (Lec. sur la dissoc. 1864); er nimmt an, dass in Folge dessen nach dem Berthollet'schen Gesetze die Carbonate nothwendig zersetzt werden müssen. Die Vff. haben eine gleiche Zersetzung auch für die unlöslichen Carbonate des Bariums, Strontiums, Calciums, Lithiums, Magnesiums und Zinks dargethan. Sie machen nähere Angaben über das Verhalten des kohlensauren Bariums. Das Salz wurde in destillirtem Wasser suspendirt und bei einer constanten Temperatur von 10° erhalten. Schwefelwasserstoff wurde so hindurch geleitet, dass man die Blasen zählen

konnte und dass die ganze Menge des Carbonates durch jede Blase von Neuem in Bewegung gesetzt wurde.

Gewicht der Substanz	Carbon. in Sulphür umgewand.	Dauer des Vers. für 1 Thl. Carbonat	Dest. Wasser für 1 Thl. des Carbon.
100	9,5	1 Stunde	10
100	11,9	2	10
100	13,7	3	10
100	14,5	4	10
100	15,3	5	10
100	15,3	6	10
100	51,2	6	50
100	51,2	8	50
100	73,1	15	100
100	100	30	100

Hieraus folgt: 1. dass nach 5 Stdn. eine Grenze (15,3) der Zersetzung erreicht war, wenn das Gewicht des Wassers das Zehnfache von dem des Bariumcarbonates betrug; 2. dass bei Vermehrung der Wassermenge die Zersetzung weiter fortschritt; 3. dass die Zersetzung vollständig wurde, sobald man die Wassermenge auf das 100fache und die Zeit auf 30 Stdn. steigerte. Jede Versuchsreihe war 2 Mal wiederholt worden und die Resultate sind das Mittel je zweier Zahlen, welche in allen Fällen bis auf $^1/_2$ p. c. übereinstimmten. Die Lösungen waren am Ende jeden Versuches farblos, wurden aber durch Stehen an der Luft gelb. (C. r. **83**. 58.)

G. Bellucci, Ueber die *Bildung von Ozon* bei der Verstäubung von Wasser. Vf. bestätigt, dass Wasser, worin feste Substanzen gelöst enthalten sind, bei seiner Verstäubung mehr Ozon erzeugt, als reines Wasser. So beobachtete man auch stärkeren Ozongehalt bei starken Seewinden, welche Salzwassertröpfchen (und in Folge der Verdampfung derselben auch Salztheilchen) bis tief ins Binnenland führen. Er stellt die auf diesen Gegenstand sich beziehenden Beobachtungen zusammen und bei der Discussion der Ursache der durch Verstäubung von Wasser bewirkten Ozonbildung eliminirt er zuvörderst den etwaigen Einfluss der blossen Aenderung der Aggregatform und kommt zu dem Schlusse, jede Ozonbildung sei eine Folge der Reibung zwischen den Wassertheilchen und sie lasse sich wahrscheinlich auf durch diese Reibung erzeugte Elektricität zurückführen. Beimengung von Salztheilchen erhöhe die Reibung und bewirke daher eine vermehrte Ozonbildung. (Gazz. chim. **6**. 88; Ber. Chem. Ges. **9**. 581.)

S. Kern, Ueber die *Darstellung von Einfach-Schwefelkohlenstoff*. Der Entdecker dieser Verbindung, Sidot, beschreibt die Resultate seiner Versuche über die Zersetzung des Zweifach-Schwefelkohlenstoffes durch das Sonnenlicht (1875. 610). Vf. erhielt denselben Körper auf folgende Weise. In ein gewöhnliches Probirglas wurde roher Schwefelkohlenstoff und einige Stücke reiner Eisendraht gebracht, das Rohr sodann verkorkt und $1^1/_2$ Mon. lang sich selbst überlassen. Nach dem Oeffnen der Röhre erwies sich der Inhalt derselben als Wasser ohne die geringste Spur von Zweifach-Schwefelkohlenstoff. Ersteres war jedenfalls in dem rohen Schwefelkohlenstoffe vorhanden gewesen. Ausserdem fand sich ein rothbrauner Niederschlag; die Eisenstücke waren theilweise mit demselben Niederschlage bedeckt und hatten an Gewicht verloren. Dieser Niederschlag bestand aus einer Mischung von Zweifach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefelkohlenstoff, welcher nach der Gleichung $2\,CS_2 + Fe = FeS_2 + 2\,CS$ entstanden ist. Da dieser Schwefelkohlenstoff in Salzsäure fast unlöslich ist, so lässt er sich leicht von dem Schwefeleisen trennen u. bildet ein rothbraunes, geruchloses, in Wasser, Alkohol und Zweifach-Schwefelkohlenstoff, sowie auch in Schwefelsäure und Salzsäure unlösliches Pulver. (Chem. N. **33**. 253.)

P. Chiappe und **O. Malesci**, *Reduction von Kaliumjodat zu Jodür* mittels Eisenfeile. Die Vff. bestätigen die hierauf bezügliche Mittheilung von Pellagri (1875. 771). Sie zeigen, dass dieses Verfahren auch zur Darstellung von Jodkalium im Grossen anwendbar sei. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1127.)

Duvillier, Einwirkung der *Salpetersäure auf die Phosphate u. Arseniate des Bariums und Bleies*. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 450; C.-Bl. 1876. 51.)

Boussingault, Ueber die *Verbindungen des Platins und einiger anderen Metalle mit Silicium*. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 145; C.-Bl. 1876. 307.)

4. Organische Chemie.

V. Merz und **E. Wall**, *Erschöpfende Bromirung der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der Fettkörper*. Man beobachtete hierbei, dass Perbrommethan beim Sieden successiv in Perbromäthan, Perbromäthylen (schon bekannt) u. schliesslich in genau denselben Körper übergeht, der aus dem Benzol, Toluol, Phenol etc. erhalten werden kann (Perbrombenzol).

Auch beim anhaltenden Erhitzen des Perbrommethans im geschlossenen Glasrohre auf 300 bis 400° entsteht Perbrombenzol. Durch Erhitzen von Jodallyl mit überschüssigem Brom schliesslich auf circa 240° wurden Perbrommethan, Perbromäthan und ausserdem kleine Mengen eines in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers (wahrscheinlich Perbrompropan) erhalten. Partielle Verkohlung war nicht zu vermeiden. Diese tritt überhaupt bei Bromirungen leichter ein wie bei Chlorirungen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1049.)

F. Krafft, Ueber das *Verhalten des Hexyljodids bei durchgreifender Chlorirung.* Das Hexyljodid verwandelt sich, wenn es in der von dem Vf. in Gemeinschaft mit Merz früher angewendeten Weise (1875. 676. 757) mit Chlorjod behandelt wird, vollständig in Perchlorbenzol. (Ber. Chem Ges. **9**. 1085.)

H. Vohl, Ueber die *Qualität der aus dem Inosit entstehenden Milchsäure.* Dieselbe ist nicht, wie Hilger (1872. 211) angiebt, Paramilchsäure, sondern gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 984.)

C. Böttinger, Ueber die *Schwefelmilchsäure.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1061.)

C. Böttinger, Ueber die Einwirkung von *Zink auf Brenztraubensäure.* Vf. schliesst aus den erhaltenen Resultaten, dass die Formel der Brenztraubensäure keine andere als $CH_3—CO—COOH$ sein kann. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1064.)

N. Menschutkin, Ueber *Tartronaminsäure.* Dieselbe entsteht beim Kochen des dialursauren Natrons mit überschüssigem Wasser (auf je 30 Grm. des Salzes sind 500 Grm. Wasser zu nehmen) und Zersetzen des gebildeten Natronsalzes durch conc. Schwefelsäure. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_3H_5NO_4$, ist in Alkohol und Aether, in letzterem übrigens, wie auch in kaltem Wasser, nur schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung gegen 160. Beim Erkalten einer heissen, conc. wässerigen Lösung scheiden sich gewöhnlich grosse, matte, unregelmässig ausgebildete, verhältnissmässig dicke, nadelförmige, anscheinend prismatische und bei der Verdunstung der kalt gesättigten Lösung kleine prismatische Krystalle aus; ein Mal, unter nicht constatirten Bedingungen, wurde die Säure in durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen erhalten. Ein Studium ihrer Salze weist darauf hin, dass sie eine einbasische Säure ist. Es sind folgende Salze untersucht worden:

$C_3H_4AgNO_4$; $(C_3H_4NO_4)_2Pb + {}^1/_2H_2O$; $(C_3H_4NO_4)_2Ba + H_2O$ und $C_3H_4KNO_4 + H_2O$.

Sie sind alle krystallinisch, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich und werden am bequemsten durch Auflösen der entsprechenden Metalloxyde in der Säure hergestellt. Von der Amidomalonsäure, mit der sie gleiche Zusammensetzung und viel Aehnlichkeit hat, unterscheidet sich die Säure hauptsächlich in den Zersetzungsproducten. So werden beide Säuren durch kochendes Wasser zersetzt, dabei geht aber die Amidomalonsäure in Glykokoll über, während unter den Zersetzungsproducten der Tartronaminsäure diese Substanz sich nicht vorfindet. Alsdann wird die erste Säure durch Jod in Mesoxalsäure umgewandelt, während eine Lösung desselben in KS auf die Tartronaminsäure gar nicht einwirkt

Obgleich es nicht gelungen ist aus der Tartronamin- die Tartronsäure herzustellen, ist dennoch der Zusammenhang beider Säuren ausser Zweifel gestellt, da die erstere alle, von Dessaignes untersuchten Zersetzungsproducte der letzteren liefert. So zerfällt sie bei der Einwirkung salpetriger Säure sehr glatt in CO_2,N und Glykolsäure und beim Kochen einer mit Baryt gesättigten Lösung in CO_2,NH_3, Glykolsäure und dem Anscheine nach Tartronsäure. Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass der Tartronaminsäure die Structur $CH.OH\begin{cases}CON_2H\\COOH\end{cases}$ zukommt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1030.)

Gautier und **Crommydis,** Ueber die Einwirkung von *Blausäure auf Akroleïn.* Die Vereinigung beider geht sehr langsam von Statten und dauert ungefähr 10 Tage. Das Chloroplatinat dieser Verbindung krystallisirt beim Abkühlen, allein es ist sehr unbeständig. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 481.)

Gladstone und **Tribe,** Ueber die *gleichzeitige Wirkung von Jod und Aluminium auf verschiedene Aether.* Mit Bezugnahme auf frühere Experimente mit Wasser und Alkohol haben Vff. das Verhalten von Aether gegen oben genanntes Metall in Gegenwart von Brom- oder Jodaluminium studirt. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch gab nur negatives Resultat, allein es fand sich, dass bei Anwendung von Aluminium und Jod so viel Jodäthyl erhalten wird als erforderlich ist, um die Reaction mittels der Formel

$$3C_4H_{10}O + Al_2 + J_6 = Al_2(C_2H_5O)_3J_3 + 3C_2H_5J$$

auszudrücken. Das Jodäthylat selbst zerfällt beim Erhitzen in Gegenwart von Alkohol in Thonerde und Jodäthyl, wahrscheinlich in zwei Stufenfolgen

1. $Al_2(C_2H_5O)_3J_3 + 3C_2H_6O = 3C_2H_5J + Al_2(C_2H_5O)_3(HO)_3$
2. $Al_2(C_2H_5O)_3(HO)_3 = Al_2O_3 + 3C_2H_6O$.

Amyläther verhielt sich dem vorhergehenden analog und es erschien somit der Mühe werth zu untersuchen, ob alle jene Körper, die das Radical C_nH_{2n+1} besitzen, solches Resultat geben würden. Es wurden Experimente mit den Acetaten einiger Aetherradicale angestellt und die Ergebnisse lassen sich durch die Reactionsgleichung

$$6\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_n\,H_{2n+1}}\\ \mathrm{C_2H_3O_2}\end{matrix}\right. + \mathrm{Al_2} + \mathrm{J_6} = 6\,\mathrm{C_n\,H_{2n+1}J} + \mathrm{Al_2(C_2H_3O_2)_6}$$

darstellen. Aus dem Verhalten von Aluminium gegen Wasser, Alkohol und Aether, und aus der wohl bekannten Thatsache, dass Aluminium grosse Verbindungssucht für Hydroxyl hat, schliessen Vff., dass die Moleculargruppe $\mathrm{C_n\,H_{2n+1}O}$ eine dem Hydroxyle analoge sei:

Wasser $\mathrm{H.HO}$; Alkohol $\mathrm{H.C_n\,H_{2n+1}O}$; Aether $\mathrm{C_n\,H_{2n+1}C_n\,H_{2n+1}O}$

und sich leicht mit Aluminium verbinde, wenn ein Halogen zugegen ist, das den Wasserstoff oder das Radical $\mathrm{C_n\,H_{2n+1}O}$ wegnimmt. (Chem. N. **33**. 256; Ber. Chem. Ges. **9**. 1134.)

W. C. Williams, Einige *Verbindungen von Pentachlorantimon mit Alkoholen und Aethern*. Das Antimonsalz wird sorgfältig mit dem Alkohol u. Aether gemengt, um Temperaturerhöhung zu verhindern und die erhaltene Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Das Methylalkoholat, $\mathrm{SbCl_5.CH_4O}$, bildet blassgelbe, bei 81° C. schmelzende Tafeln; das Aethylalkoholat, $\mathrm{SbCl_5.C_2H_6O}$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 66° C. schmelzen, das Amylalkoholat ist gleichfalls ein krystallinischer Körper. Die Aetherverbindung $\mathrm{SbCl_5.C_4H_{10}O}$ ist ein feines, grau weisses krystallinisches Pulver, das bei 68° C. schmilzt, und 1—2° höher sich zu zersetzen anfängt. (Chem. N. **33**. 256; Ber. Chem. Ges. **9**. 1135.)

E. W. Prevost, Einwirkung *von Chlor auf Acetamid*. Diese Reaction liefert zwei Verbindungen. Die eine schmilzt bei 28°, die andere bei 129,5°. Beide krystallisiren, doch konnte Vf. aus den analytischen Zahlen keine zufriedenstellende Formel ableiten. (Chem. N. **33**. 256; Ber. Chem. Ges. **9**. 1135.)

E. Reichardt, Ueber *Pararabin*, ein neues Kohlehydrat. Scheibler hat gezeigt, dass die Metapectinsäure Fremy's Arabinsäure und der daraus darstellbare krystallisirte Körper Arabinose ist. Man gewinnt jene aus den ausgepressten Rückständen der Zuckerrübe durch Behandlung mit Kalkmilch als arabins. Kalk, Entfernung des Kalkes durch Kohlensäure, Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure und Fällung der Arabinsäure durch Alkohol in Gallertform. Somit war die Metapectinsäure als ein zuckergebendes Kohlehydrat erwiesen u. dadurch auch der Verdauungswerth dieser durch Alkali dem Pflanzengewebe entziehbaren Substanz dargethan. Vf. hat seine Assistenten Kayser und Hertz veranlasst, auch die Einwirkung von Säuren auf das Pflanzengewebe zu prüfen und theilt die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Zunächst wurde das Zellgewebe der Zuckerrübe durch Auspressen des Saftes dargestellt, mit Alkohol wiederholt behandelt, um namentlich auch die letzten Reste Zucker zu entfernen und hierauf die Arabinsäure Sch. durch Einwirkung von stark verdünntem Alkali (Natronlauge) gelöst. Man kann diese Lauge der Kalkmilch vollständig substituiren; die, nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Alkohol gefällte Arabinsäure besass alle von Sch. bemerkten Eigenthümlichkeiten. Das so von Arabinsäure befreite Zellgewebe wurde nunmehr mit stark verdünnter (1 p. c. haltend) Salzsäure behandelt und nach mehrstündiger Einwirkung zuletzt einmal bis zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit getrennt und mit starkem Alkohol versetzt. Hierdurch entstand wiederum ein dick gallertartiger Niederschlag, der auf ein Filter gebracht ebenso wie die Arabinsäure Froschlaich ähnlich aussah. Diese Gallerte wurde so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis keine Säure im Filtrate mehr nachweisbar war, was meist längere Zeit beanspruchte. Nach dem folgenden Trocknen wurde eine leicht zerreibliche Masse erhalten; um jedoch aschenfreie oder vielmehr möglichst freie Substanz zu erhalten, wurde die Lösung in Alkali und Fällung durch Alkohol mehrfach wiederholt und endlich ein Product gewonnen, welches immer noch 1,81 p. c. Asche enthielt; letztere bestand aus Eisenoxyd und Spuren von Gyps. Nach dem Trocknen bei 80° C. wurde die Elementaranalyse ausgeführt und bei der Berechnung die Asche in Abzug gebracht. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrome u. ergab $\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}}$. Sch. fand für die Arabinsäure genau dieselbe Formel, weshalb, auch nach dem weiteren Verhalten dieser Substanz der Name Pararabin beigelegt wurde. Das *Pararabin* quillt mit Wasser zu einer Gallerte auf. Zusatz von wenig Säure und etwas Erwärmen bewirkt sehr bald völlige Lösung, nur lange schon getrocknetes Pararabin gebraucht auch längere Zeit. Die Lösung in Säuren wird durch Alkali, Ammoniak oder Natron gallertartig gefällt, vollständig und rasch aber namentlich durch Alkohol. Alkalische Kupferlösung wird durch Pararabin nicht reducirt; dagegen bewirken sowohl Barytsalze, wie Bleisalze, auch Kalkwasser flockige Fällung. Wirkt Alkali — Natron oder Kali — längere Zeit auf Pararabin ein und namentlich in der Wärme, so löst sich endlich Alles auf und tritt dann durch Zusatz von Säure keine Fällung mehr ein, wohl aber durch Alkohol wiederum Abscheidung von Gallerte. Verdünnte Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, bewirken nicht den Uebergang von Pararabin in Zucker (wie bei Arabinsäure), hat dagegen Alkali die obige Umänderung herbeigeführt, so gelingt dies sehr leicht. Vf. stellte die Baryt- und Bleiverbindung dar und untersuchte das Verhalten gegen oxydirende Substanzen und Alkalien. Verdünnte Salpetersäure giebt Oxalsäure; übermangansaures Kali Kohlensäure; verdünnte Natronlauge (1—5 p. c.), sowie kohlens. Natron lösen das Pararabin bald auf und es kann dann nicht mehr durch Säuren gefällt werden, wohl aber durch Alkohol in Form der Ara-

binsäure oder der Metarabinsäure. — Zur Darstellung der *Metarabinsäure* nach Sch. wurde wiederholt vollständig vom Zucker befreites Gewebe von Rüben, Möhren u. dergl. verwendet. Die Arabinsäure wurde hierauf ganz nach Angabe Sch's. mit Kalkmilch aufgenommen, der Kalk mit Kohlensäure gefällt, die Arabinsäure sodann mit Alkohol und sodann wiederum in Alkali aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure durch Alkohol gefällt. Oder es wurde auch die Arabinsäure direct durch stark verdünnte Natronlauge dem Gewebe entzogen und dann durch vorsichtigen Zusatz von Säure, später durch Alkohol die Gallerte ausgeschieden. Hierbei wurde fast stets bemerkt, dass, wenn die überschüssige Salzsäure etwas länger auf die Arabinsäure einwirkte, das alkoholische Filtrat von der dann ausgeschiedenen Gallerte sofort Zucker enthielt, und zwar Arabinose, welche direct daraus dargestellt wurde.

Umgekehrt fand es sich, dass bei dem Versuche der Gewinnung des Pararabins durch längere Einwirkung von Natron oder etwas stärkerer Natronlösung weit weniger Pararabin erhalten wurde, indem jedenfalls die Umwandlung in Metarabinsäure Statt gefunden hatte. Etwas Erwärmen des Gewebes mit ca. 1 procent. Natronlösung und Einwirkung während nur kurzer Zeit gab bei so lockerem Gewebe, wie der Rüben, stets die grösste Ausbeute. Lässt man nun, wie oben schon ausgesprochen, auf Pararabin Natron etwas länger einwirken, so ist dasselbe in Arabinsäure verwandelt worden. Am einfachsten neutralisirt man dann das Natron durch Essigsäure und fällt mit Alkohol, in welchem sich das essigsaure Natron löst, die Arabinsäure dagegen gallertartig gefällt wird. Nach möglichst vollständigem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen des Rückstandes bei 80°C. bis zu constantem Gewichte, enthielt die trockne und zerriebene Masse noch 0,65 p. c. Asche, aus Na_2CO_3 bestehend. Die Elementaranalyse ergab $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Zusammensetzung blieb also dieselbe und entspricht genau der Arabinsäure von Scheibler, aber auch alle weiteren Eigenschaften der Arabinsäure waren dem Körper eigen. Leicht löslich durch Alkalien, nicht fällbar durch Säuren, ebenso wenig durch $BaCl_2$ oder $CaCl_2$, fällbar durch Bleizucker. Endlich wurde die durch Alkohol bewirkte Fällung nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und sodann die Schwefelsäure wieder durch $BaCO_3$ entfernt. Das nunmehr alkalische Kupferlösung in der Wärme stark reducirende Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren aus Alkohol von einem noch anhängenden nicht krystallinischen Körper befreit wurde. Zuletzt hinterblieb in festen durchsichtigen Krystallen der Zucker von verhältnissmässig schwach süsslichem Geschmacke. Nach dem Trocknen bei 100°C. wurde bei der Elementaranalyse die Formel $C_6H_{12}O_6$ erhalten. Die wässerige Lösung drehte stark rechts und zwar $\alpha = 116°$. Sch. fand bei Arabinsäure den Drehungswinkel zwischen 116 bis 121°. Somit ist die Identität der aus Pararabin erhaltenen Metarabinsäure auch durch die daraus gewonnene Arabinose, den Gummizucker, dargethan. (Arch. Pharm. [3] **9**. 97.)

E. Reichardt, *Agar-Agar.* Unter diesem Namen kommt aus China eine Pflanzengallerte in den Handel, welche als Ersatz für Gelatine zu Speisen gilt. Dieselbe soll nach Payen mehr Sauerstoff enthalten als die Kohlenhydrate und daher den Pectinkörpern zugezählt werden. Die nähere Untersuchung führte indess zu demselben Verhalten wie Pararabin, und auch die Elementaranalyse ergab dieselbe Zusammensetzung. Das Agar-Agar wird in China und Japan aus Seealgen bereitet und Payen nahm darin eine eigenthümliche Substanz, *Gelose*, an. Nach des Vf's. Untersuchungen ist es zweifellos, dass hier wiederum ein leicht Gallerte gebendes Kohlehydrat vorliegt und demnach auch ein entsprechendes Nahrungsmittel. (Arch. Pharm. [3] **9**. 107.)

E. Wroblewsky, Zur *Constitution der Benzolderivate.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1055.)

H. Köhler und **A. Michaelis,** Ueber *Phosphenylsulphochlorid* und Derivate. Dieses entsteht durch directe Addition von Phosphenylchlorid u. Schwefel. Es besitzt die Formel $C_6H_5PSCl_2$ und entspricht in seinen Eigenschaften dem Phosphorsulphochlorid, wird bei längerem Kochen mit Wasser in Salzs., Schwefelwasserstoff und Phosphenylsäure zersetzt. Mit Kalihydrat entsteht das Salz $C_6H_5PS(OK)_2$, wobei alles Chlor als Chlorkalium austritt. Auch der Aether $C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$, der Aethyläther und der Phenyläther $C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$ wurden dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1053.)

Rosenstiehl, Ueber die *isomeren Rosaniline.* Ausführl. Mittheilung über die von dem Vf. seit dem J. 1868 ausgeführten Versuche. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 176.)

V. Merz und **E. Schmidt,** *Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin.* Hierbei erhielten die Vff. das bei 105—106° schmelzende *Thioanilin.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1050.)

K. Zulkowsky, Bemerkungen zur *Rosanilin- und Rosolsäure-Frage.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1073.)

L. Barth und **C. Senhofer** berichten, dass das S. 500 beschriebene *Dibenzamid* schon 1859 von Baumert und Landolt (1859. 702), wenn auch auf anderem Wege, dargestellt und analysirt worden ist. Später (1873. 711) hat auch Schäfer über wasserhaltiges Dibenzamid berichtet. Den Vff. sind diese Thatsachen bei ihrem ersten Berichte unbekannt gewesen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1073.)

Glénard, Ueber die *Alkaloide der Ipecacuanha*. 1. Mitth.: Extraction des Emetins, Zusammensetzung desselben und seines Chlorhydrates. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 233; C.-Bl. 1875. 629.)

Preobraschenski, *Ein neues Alkaloid aus dem Haschisch*. Der Haschisch stammte aus Chiwa und das von dem Vf. aufgefundene Alkaloid hat in seinem Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit dem Nicotin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1024.)

A. Heynsius, Ueber das *Albumin* u. seine Verbindungen. Vf. fasst die Resultate seiner Untersuchungen kurz zusammen: 1. Serum- und Eieralbumin geben Verbindungen mit Salzen der alkalischen Erden mit Alkalien und Säuren. 2. Die Verbindung mit Salzen der alkalischen Erden ist löslich im Wasser. Die Lösung coagulirt beim Erhitzen; enthält sie gleichzeitig Salze (Kochsalz), so ist eine höhere Temperatur zur Gerinnung erforderlich. 3. Die Alkalialbuminate unterscheiden sich nach der Stärke der Alkalilösung, ihrer Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Starke Alkalien lösen das Albumin, führen es jedoch bald in die coagulirte Form über; schwächere lösen es ebenfalls, die Umwandlung in die coagulirte Form geschieht jedoch erst bei längerer Einwirkung. Sehr geringe Mengen bilden selbst beim Sieden nicht die coagulirte Form. 4. Die Acidalbumine unterscheiden sich gleichfalls nach der Concentration der Säure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur. Auch die Säuren führen das Eiweiss bald in die coagulirte Form über u. es gelten dafür dieselben Sätze wie beim Alkali. 5. Die Wirkung der Alkalien und Säuren wird durch neutrale Salze behindert, bei einem höheren Salzgehalte ist eine grössere Menge Alkali, resp. Säure zur Erzielung einer bestimmten Wirkung erforderlich. Genuine salzhaltige Eiweisslösungen bilden daher beim Sieden ein Alkalialbuminat, aus dem das Albumin durch Säuren in löslicher Form ausgeschieden wird, während ein genügender Alkalizusatz bei dialysirtem salzarmen Eiweisse die Bildung der unlöslichen Modification bedingt. Das Serum und Eieralbumin sind in freiem Zustande, wiewohl nicht coagulirt, in Wasser unlöslich. (Med. C.-Bl. **14**. 517.)

Gautier und **Alexandrowich**, Versuche zur Bestimmung der *Function der Mineralsubstanzen in den Eiweisskörpern*. Die Vff. haben sich abermals mit der Lösung der Frage, ob die Mineralsubstanzen bei der Constitution der Eiweisskörper eine wesentliche Bedeutung haben, beschäftigt. Verschiedene Eiweisssubstanzen wurden möglichst gereinigt. Gleichwohl erhielt man bei der Verbrennung immer etwas Asche, deren Menge fast genau 0,4 bis 0,6 p. c. betrug. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 1.)

Bruylants, Untersuchungen über die *Pimarsäure*. Vf. bestätigt zunächst die Formel, welche Laurent für die Pimarsäure aufgestellt hat. Das Calciumsalz giebt bei der trocknen Destillation gasförmige Kohlenwasserstoffe, unter denen sich Propylen, Amylen und eine Flüssigkeit findet, die aus einem Kohlenwasserstoffe, C_5H_{10}, Propion $C_5H_{10}O$, und Tereben besteht. Der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} verbindet sich direct mit Brom zu einem Dibromür, $C_5H_{10}Br_2$. Das Propion giebt mit Chromsäuremischung behandelt Propionsäure. Das pimarsaure Natrium gab bei der trocknen Destillation ebenfalls Propionsäure. Diese Zersetzungen gestatten, die Pimarsäure in Beziehung zum Terpentinöle zu bringen, welches man als ein Hydrür des Cymols betrachten kann, das seinerseits mit dem Propyl zusammenhängt. (L'Inst. 1876. 238.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Hardy und **N. Gallois**, Ueber ein *neues Alkaloid aus der Rinde von Erythrophleum guineense* (Mancone der Portugiesen). Die Rinde wurde mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, das Extract eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Ammoniak bei Gegenwart von Essigäther zersetzt. Das auf diese Weise erhaltene Alkaloid, *Erythrophleïn*, ist krystallinisch, in Aether und Chloroform schwer löslich, in Essigäther leicht löslich. Es zeigt im Allgemeinen die Reactionen der Alkaloide. In physiologischer Hinsicht wirkt es als Muskelgift; es übt seine Wirkung zuerst auf das Herz aus, welches in Systole stehen bleibt. Die Rinde von *Erythrophleum cuminga* enthält ein Alkaloid, dessen physiologische Wirkung ähnlich ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 49; Ber. Chem. Ges. **9**. 1034.)

F. Bente, Ueber die *Constitution des Tannen- und Pappelholzes*. (Landw. Vers.-St. **19**. 164; C.-Bl 1875. 392.)

Hartsen, Untersuchungen über *Cypressus pyramidalis*. Vf. hat aus dieser Pflanze eine amorphe Substanz ausgezogen, welche sich namentlich in den Blättern findet, und ausserdem eine krystallisirbare Substanz aus den reifen oder fast reifen Früchten. Um jene zu gewinnen, macerirt man die Zweige in Alkohol und destillirt einen Theil des Alkoholes ab, bis sich die harzigen Substanzen niederschlagen. Man trennt die Flüssigkeit davon und dampft dieselbe weiter ein. Es scheidet sich dann ein gelbliches Pulver ab, welches unlöslich in Aether, Wasser und Essigsäure, aber löslich in Alkohol ist. Durch Schwefelsäure geht es in eine braune Substanz über; Ammoniak löst es zu einer citronengelben Flüssigkeit; die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem essigs. Blei einen gelben

Niederschlag. — Die krystallisirbare Substanz gewinnt man, indem man die zerquetschten Früchte in Alkohol macerirt und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Es scheiden sich die Krystalle in Form schöner smaragdgrüner Prismen ab, welche sich, auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigen und reizende Dämpfe ausstossen. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ihre alkoholische Lösung wird durch alkohol. Bleiacetat gefällt. (C. r. **82**. 1514.)

E. Griessmayer, Ueber die *Reduction der Nitrate durch Bacterien*. Als Vf. mit Rücksicht auf die Baeyer'sche Chlorophylltheorie frisch gepflückte Ahornblätter mit destillirtem Wasser zerrieb, fand er darin sowohl Ozon (Guajaktinctur wurde sofort gebläut) als Wasserstoffsuperoxyd (saures Permanganat wurde rasch entfärbt), aber Guajak- und Malzauszug, sowie Kaliumdichromat und Schwefelsäure gaben keine Reaction. Die Fehling'sche Lösung, sowie alkalische Indigolösung wurden rasch reducirt, aber das basische Wismuthsalz reagirte nicht; es scheint daher kein Traubenzucker darin zu sein. Bei einer zweiten Probe am nächsten Morgen gaben vorher stark besonnte Blätter mit frischem Jodstärkekleister gar keine und mit Guajak erst nach 10 Minuten die Reaction; hingegen war Wasserstoffsuperoxyd auf Zusatz von Eisenoxydsulphat zur Jodstärke, durch die PbO_2-Reaction Struves, durch Permanganat, sowie durch Ferricyankalium und Eisenchlorid nachweisbar. Vf. sah sich veranlasst, bei dieser Gelegenheit die Arbeiten Schönbeins in Erdmann's Journ. **105**. (1868) nachzulesen und fand darin S. 208 eine Abhandlung mit dem Titel: „Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde". Unter diesen organischen Gebilden versteht Schönbein: Blutkörperchen, den Harnpilz, Hefe, Schwämme, Pilze, überhaupt alle im Trinkwasser vorkommenden mikroskopischen Organismen. Das Wort „Bacterien" kommt zwar in dieser Abhandlung nicht vor, aber es ist klar, dass Sch. dieselben meint. Die Wirkung derselben wird genau durchgeführt und Vf. glaubt daher, dass bei dem bekannten Prioritätsstreite dieser Autor nicht übersehen werden darf. (Ber. Chem. Ges. **9**. 835.)

Ed. Schaer, Zur Frage über die *Reduction der Nitrate durch pflanzliche und thierische Organismen*. Vf. citirt noch zwei andere Arbeiten Schönbein's, die hierauf Bezug haben. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1068.)

C. O. Cech, Ueber Gährungserscheinungen in Flüssigkeiten, welche Gerbsäure enthalten. Vf. hat die, die Gährung hervorrufenden Organismen, unter denen Penicillium glaucum und Hormiscium gefunden wurden, untersucht. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1025.)

A. Mercadante, Ueber die *Modification der Stärke in den Pflanzen*. (Gazz. Chim. **6**. 97; Ber. Chem. Ges. **9**. 581.)

Al. Müller, Die *Spüljauchenrieselung* zu Genne-Villiers bei Paris. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1014.)

F. Soxhlet, Untersuchungen über die *Natur der Milchkügelchen* u. eine neue Theorie des *Butterungsprocesses*. (Landw. Vers.-Stat. **19**. 118.)

F. Selmi, Ueber die Ursache des *Leuchtens faulender thierischer Substanzen*. Um zu untersuchen, ob dieses Leuchten auf der Entwickelung eines phosphorhaltigen Körpers beruhe, wurden solche Substanzen im Kohlensäurestrome destillirt und das Destillat geprüft. Harn, Eingeweide und Fleisch in verschiedenen Stadien der Fäulniss gaben kein phosphorhaltiges Destillat, wohl aber wurde ein solches aus faulendem Gehirne enthalten. Aus letzterem entwickelten sich zugleich reichliche Mengen von Trimethylamin und eine Substanz, welche beim Erwärmen mit Salpetersäure tief violet, roth, orange und zuletzt gelb wurde. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1127.)

E. Reichardt, *Nährwerth des Pflanzengewebes*. Da das Parabin durch Einwirkung verdünnter Säuren auf das Pflanzengewebe entsteht, ein Kohlehyrdat ist und leicht in Arabinsäure etc. übergeführt werden kann (s. o. S. 628), so ist hierdurch auch indirect eine Erklärung für den Nährwerth gegeben. Die dem Pflanzengewebe noch anhängenden (incrustirenden? Mulder) Stoffe werden sowohl durch alkalische, wie saure Flüssigkeiten in Lösung gebracht und sind leicht in Zucker überführbar, somit steht der Annahme als Nahrungsmittel nichts entgegen und werden nur directe Versuche die Richtigkeit oder Unrichtigkeit beweisen können. Gewiss wird eine saure Gährung oder alkalische Gährung (angehende Faulung) die gleiche Lösung oder leichtere Verdaulichkeit bewirken und bekanntlich werden beide Processe als die Verdauung von Pflanzenspeisen befördernd auch in Anwendung gebracht. Um nun einen Einblick annähernd zu erhalten, wie viel von einem solchen fleischigen Pflanzengewebe, wie dasjenige der Rüben und Möhren, als Arabinsäure u. Pararabin in Lösung gelangen kann, wurde frisch dargestellte, vollkommen von Zucker befreite Gewebsmasse in so nassem Zustande direct der Einwirkung von 1 procent. Salzsäure, wie 1 procent. Natronlauge ausgesetzt und der unlösliche Rückstand bestimmt. Der frisch dargestellte Pressrückstand von Rüben ergab nach dem Trocknen bei 120° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht 11.06 p. c. Trockensubstanz.

Je 5 Grm. der frischen Pressmasse wurden mit Natronlauge und Salzsäure für sich behandelt und der jeweilige Rückstand völlig ausgewaschen und nach gleichem Trocknen bei 120° wieder bestimmt. Hierbei hatte verdünnte Salzsäure nicht weniger als 58,7 p. c. des

Pressrückstandes gelöst, verdünnte Natronlauge 34,5 p. c., in Summa 93.2 p. c., so dass nur 6,8 p. c. unlösliche Cellulose verbleiben. Ein zweiter Versuch ergab in Natronlauge löslich 38,5 p. c., in Salzsäure löslich 54,0 p. c., Summa = 92,5 p. c. Ein dritter Versuch gab an Salzsäure 59,0 p. c. ab, an Natron 32,0 p. c., in Summa 91,0 p. c. Die Resultate stimmen demnach sehr gut überein und beweisen, dass bei derartigen Pressrückständen, nach Entfernung alles Zuckers, immer noch 92—93 p. c. verdauliche Substanz vorhanden sind (Arch. Pharm. [3] **9.** 105.)

E. Reichardt, Die *Verunreinigungen der Flüsse, Bäche und öffentlichen Wässer*, vom Standpunkte der *Gesundheitspflege* betrachtet. (Arch. Pharm. [3] **9.** 1.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. Süssner, *Die Erzlagerstätten* bei Alt-Rodna in Siebenbürgen. (Oest. Ztschr. **24.** 291.)

Leymerie, Ueber das *Vorkommen von Quecksilber* in den Cevennen. (C. r. **82.** 1418.)

L. Smith, Ueber ein *neues Mineral, Daubrelit, in einem Meteoriten.* In einem Meteoriten aus der mexikan. Wüste hat Vf. ausser Troilit noch ein schwarzes Mineral gefunden, welches aus 37,62 p. c. Schwefel und 62,38 p. c. Chrom besteht. Vf. giebt demselben obigen Namen. (C. r. **83.** 74.)

J. Garnier, Ueber den *Garnierit*, ein *neues Nickelmineral* von Neu-Caledonien. Die Nickelmineralien von Neu-Caledonien sind neuerlich eingehender untersucht worden. Es sind nicht Arsen- und Schwefelverbindungen, wie die bisher gebrauchten, sondern Doppelsilicate von Nickel und Magnesia. Das genannte Mineral findet man in dem auf der Insel sehr häufigen Serpentinen. Bald tritt es als ein schön grüner Ueberzug des Gesteins auf, bald durchdringt es dieses und färbt es mit grösserer oder geringerer Intensität, bald zeigt es sich in Form dünner Fäden, bald in Form von Erzgängen, bald endlich als Nieren oder in verschieden geformten Anhäufungen. Wie zu erwarten, ist das Nickel auch hier von Eisen, Chrom und Kobalt begleitet. Der Name Garnierit ist dem Nickelmagnesiumsilicat von Liversidg und Dana gegeben worden, weil Garnier der erste war, welcher im J. 1863 Proben dieser Mineralien zur Untersuchung an Clarke in Neu-Süd Wales geschickt hat. (C. r. **82.** 1454.)

J. L. Smith, Ueber *Arragonit an der Oberfläche eines Meteoriten.* (C. r. **82.** 1505.)

H. Abich, Ueber *Paraffin enthaltende Mineralstoffe* auf der Insel Apcheron. (Bull. de l'Acad. de St. Petersb. **21.** 493.)

J. L. Smith, Ueber *kohlenstoffhaltige Verbindungen in Meteoriten* (vgl. S. 408.) Vf. hat seine Untersuchungen über die krystallisirbaren Kohlenwasserstoffe aus terrestrischem und zweifelhaftem Meteoreisen fortgesetzt, indem er die Kohlenwasserstoffe in dem gebundenen Kohlenstoff dieser Eisen aufsuchte. So enthält das Eisen von Ovifak eine beträchtliche Menge solchen Kohlenstoffs. Vf. fand in diesen Eisen eine ähnliche Substanz wie in dem meteorischen Graphit und den kohlenstoffhaltigen Meteoriten. Dieselbe besitzt den gleichen Geruch und krystallisirt in kleinen Nadeln. Auf dem Platinbleche erhitzt schmilzt sie leicht und stärker erhitzt brennt sie mit Flamme und verschwindet vollständig. Vf. kann nicht entscheiden, ob diese Körper identisch mit denen sind, welche aus den Meteoriten stammen und neuerlich von ihm beschrieben sind. Er wird seine Untersuchungen noch fortsetzen. (C. r. **82.** 1507.)

L. Smith, Ueber einen *neuen Meteoriten*, welcher am 25. März 1865 zu Wisconsin (Ver. Staaten) gefallen ist, und dessen Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit denen des Meteoriten von Menow (Mecklenburg-Strelitz) sind. In der Grafschaft Vernon (Wisconsin), 43° 30′ n. B. und 90,11′ w. L. beobachteten mehrere Personen 9 Uhr des Morgens am 25. März 1865 ein Meteor, welches unter donnerähnlichem Geräusch rasch von Nordost nach Südwest flog und in einer Höhe von etwa 4 Meilen explodirte. Man fand später von diesem Meteoriten nur 2 Fragmente, welche zusammen etwa 15.0 Grm. wogen. Die Oberflächenkrümmung scheint anzuzeigen, dass sie einer Masse von etwa 30 Cmtr. Durchmesser angehört habe. Von diesen beiden Fragmenten ist das eine verloren gegangen, das andere wurde dem Vf. von Claywater überliefert. Dasselbe wiegt 700 Grm. und ist etwa zum 3. Theil mit einer schwarzen dicken Rinde bedeckt; das Innere ist körnig, die Masse porös und hart. Spec. Gewicht 3,66. Die Zusammensetzung wurde gefunden: 78,33 p. c. steinige Substanz, 17,07 Metallpartikeln, 4,60 Troilit Die steinige Substanz gab 3 mit Königswasser behandelt 47,20 p. c. Lösliches und hinterliess einen Rückstand von 52,80 p. c. Die Zusammensetzung beider ist folgende:

	Lösl. Theil.	Unlösl. Theil.
Kieselsäure	32,55	57,41
Eisenoxydul	30,40	9,50
Thonerdde	Spuren	4,00
Magnesia	35,80	22,80
Kalk	—	3,70
Natron	0,60	2,01

Die Metallpartikeln bestanden aus 92,15 Eisen, 7,37 Nickel, 0,28 Kobalt und unbestimmbaren Mengen Kupfer und Phosphor. Hieraus glaubt Verf. schliessen zu dürfen, dass der Meteorit aus 41,35 Bronzit mit ein wenig Anorthit, 36,98 Hyalosiderit (Olivin), 17,07 Nickeleisen und 4,60 Troilit besteht. Der Meteorit besitzt eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Menow (1861).

Folgendes ist die Zusammensetzung beider:

	Claywater	Menow		Claywater	Menow
Steinige Substanz	78,83	77,76	Stein. Subst. löslich	47,20	48,70
Metall. Antheil	17,07	18	„ „ unlöslich	52,80	51,30
Troilit	4,60	4,24			
Steinige Substanz:			Metallischer Antheil:		
Kieselsäure	44,98	44,70	Eisen	91,15	91,86
Eisenoxydul u. Thonerde	21,95	22,26	Nickel	7,37	7,53
Magnesia	29,30	28,97	Kobalt	28	15
Kalk	1,80	1,85	Kupfer u. Phosphor	Spuren	Spuren
Natron	1,32	1,20	Spec. Gew.	3,66	3,65

Die Zusammensetzuug beider Meteoriten differirt demnach nicht mehr als die zweier Stücke von demselben Stein. (C. r. **83.** 161.)

7. Analytische Chemie.

F. Kopfer, Anwendung des *Platins bei der Elementaranalyse kohlenstoffhaltiger Substanzen.* (Journ. Chem. Soc. **29.** 660; C.-Bl. 1876. 312.)

J. Coquillion, Verfahren zur *Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.* Das Wesentlichste des Verfahrens ist, dass Vf. zur Oxydation der mit Luft gemengten Kohlenwasserstoffe einen elektrisch glühenden Palladiumdraht anwendet, wodurch die Oxydation ohne Detonation bewirkt wird. (C. r. **83.** 394.)

F. Jean, Ueber die Bestimmung der Nitrate namentlich in Bezug auf die Verwerthung derselben als Düngemittel etc. Vf. kommt zu dem Resultate, dass es zu diesem Zwecke mehrere sehr brauchbare Methoden giebt. Unter diesen giebt er derjenigen den Vorzug, welche auf der Zersetzung der Nitrate durch Eisenchlorür beruht. Für wissenschaftliche Analysen oder für Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure zieht er die Titrirmethode mit Kupferchlorür, Eisenchlorür u. Zinnchlorür vor. (Bull Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 10.)

Portes und **Ruyssen,** *Volumetrische Bestimmung der Ameisensäure.* Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure in der Essigsäure hat eine gewisse Bedeutung in Bezug auf die Lösung der Aufgabe, den Holzgeist im Weingeiste zu bestimmen. Da die Ameisensäure überschüssiges Quecksilberchlorid zu Chlorür reducirt und man ersteres durch Jodkalium bestimmen kann, so ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, die Ameisensäure selbst quantitativ zu bestimmen. Allein die Reaction ist weder vollständig noch rasch genug, wenn man nicht die während des Versuches frei werdende Salzsäure in dem Maasse, wie sie sich abscheidet, sogleich sättigt. Zu diesem Zwecke setzt man der Lösung essigsaures Natron zu. Man verfährt folgendermaassen. In einen Kolben bringt man 5 Grm. essigs. Natron, 25 C.-C. einer 10 procent. Lösung des zu untersuchenden Gemenges und 200 C.-C. einer 4,5 proc. Sublimatlösung; man erhitzt 1—1½ Stunden lang im Wasserbade, bis die aufschwimmende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, dann verdünnt man das Ganze auf 500 C.-C., filtrirt, giesst die Flüssigkeit in eine Bürette und bestimmt, wie viel Cubikcentimtr. zur Sättigung von 1 Grm. Jodkalium nöthig sind. Durch eine einfache Rechnung wird man dann das gewünschte Resultat erhalten. (C. r. **82.** 1504.)

A. Riche und **Ch. Bardy,** Ueber *technische Analyse der Rohzucker.* (C. r. **82.** 1433.)

E. Jacquemin, Ueber das *Rhodeïn,* eine *neue Reaction auf Anilin.* Die Reaction des Chlorkalkes auf Anilin überschreitet nach Dragendorff nicht die Grenze von $^1/_{6000}$. Eine grössere Empfindlichkeit erzielte Vf. mit unterchlorigsaurem Natron, indem er zeigte, dass 0,01 Grm. Anilln mit 100 C.-C. Wasser verdünnt, noch eine deutlich violette Färbung geben (J. Pharm. Chim. 1874). Wenn man Anilin oder eines seiner Salze stärker verdünnt, z. B. 0,01 Grm. mit 200 Grm. Wasser, so bringt das Hypochlorit nur eine schwach braune, nicht charakteristische Färbung hervor u. bei Anwendung von 500 Grm. Wasser tritt keine sichtbare Wirkung mehr ein. Die folgende Reaction ist nun bedeutend empfindlicher und kann noch da mit Erfolg angewendet werden, wo die Wirkung des Hypochlorites schon vollständig aufgehört hat. Wenn man der farblosen oder braunen Flüssigkeit einige Tropfen einer

sehr verdünnten Lösung von Schwefelammonium (1 Tropfen auf 30 C.-C. Wasser) hinzufügt, so tritt eine mehr oder weniger deutliche prachtvolle Rosafärbung ein. Diese Färbung ist noch sehr deutlich in einer Flüssigkeit mit nur 4 Mgrm. Anilin. 1 Grm. Anilin kann auf diese Weise mit unterchlorigsaurem Natron und Schwefelammon behandelt 250000 Grm. od. 250 Lit. Wasser färben. Vf. schlägt für die hierbei auftretende Verbindung den Namen Rhodeïn vor; dieselbe ist sehr vergänglich und verschwindet sofort bei einem Ueberschusse von Schwefelammonium. Keine andere Base als das Anilin giebt die Rhodeïnreaction. (C. r. **83.** 226.)

Die obige Reaction kann zur Unterscheidung von Anilin und Phenol dienen. Vf. hat früher in seiner Note über die Erythrophensäure (1873. 502), sowie in seinen analytischen und toxikologischen Untersuchungen über das Phenol (1874. 266) gesagt, dass, wenn man auf Zusatz einer Spur Anilin zu einer Flüssigkeit mittels unterchlorigsauren Natrons eine blaue Färbung erhält, dadurch die Gegenwart von Phenol in jener Flüssigkeit nachgewiesen sei. Dieser Schluss ist nicht zutreffend, wie die vorstehende Notiz über das Rhodeïn zeigt; indess hebt gerade die Entstehung des Rhodeïns jeden Zweifel auf. In der That hat Vf. gefunden, dass, wenn man zu einem bestimmten Volum verdünnten Alkohols (40°) einen Tropfen reines Anilin setzt, unterchlorigsaures Natron in dieser Flüssigkeit nicht das bekannte vergängliche Violet der wässerigen Lösungen, sondern eine gelbe Färbung hervorbringt, welche bald in Grün, bald in Blau übergeht. Nun ist einleuchtend, dass, wenn diese Reaction in einer Flüssigkeit entsteht, welche durch Destillation eines wässerigen Alkoholes über Substanzen, in denen man Phenol vermuthet, erhalten wird, man auf die Gegenwart des letzteren Körpers zu schliessen geneigt sein würde. Um jeden Zweifel zu heben, genügt es, die klare blaugrüne Flüssigkeit nach einiger Zeit mit dem gleichen Volum Wasser zu verdünnen u. ein wenig einer sehr verdünnten Schwefelammoniumlösung hinzuzufügen; war Anilin allein die Ursache jener Reaction, so tritt nun die rothe Rhodeïnreaction auf, welche allmälig schwächer wird und eine gelbliche Flüssigkeit zurücklässt; war dagegen zugleich Anilin und Phenol vorhanden, so wird das Blau in seiner Reinheit wieder hergestellt, verwandelt sich indess ebenfalls bald in eine gelbliche Flüssigkeit wie im vorigen Falle. Um diese beiden gelben Flüssigkeiten zu unterscheiden, setzt man etwas unterchlorigsaures Natron hinzu, welches in dem einen Falle die vergängliche, nach einem Tage in Braun übergehende violette Anilinfärbung, in dem anderen Falle die der Erythrophensäure hervorbringt, die sich auch am anderen Tage noch unverändert zeigt. (C. r. **83.** 448.)

E. Maumené, Ueber die *Alkoholometrie durch Destillation.* Vf. beschreibt diese Methode und führt als hauptsächlichste Fehlerquellen derselben an: 1. Die Gegenwart von Kohlensäure, Essigsäure etc. in dem Destillate, welche das spec. Gewicht erhöhen; 2. die aufgelösten Gase, die bei ihrem Entweichen Alkoholdämpfe mit fortführen; 3. die durch fremde Stoffe verursachte Viscosität des Destillates. Vf. schlägt vor, um die Essigsäure zurückzuhalten, die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit vor der Destillation mit Natron schwach zu übersättigen. Im Falle das Destillat Ammoniak enthält, versetzt man es mit einigen Tropfen Schwefelsäure, destillirt es von Neuem und nimmt erst dann den Titer. Ferner giebt Vf. an, dass er in der Berechung der spec. Gewichte der alkoholischen Flüssigkeiten, welche Ruau ausgeführt hat, wie in den Tabellen von Collardeau Fehler aufgefunden hat. (C. r. **83.** 67.)

8. Technische Chemie.

O. Schott, *Gewinnung des Schwefels aus Gyps und Glaubersalz bei der Glasfabrication.* (Pol. J. **221.** 142.)

P. Christofle und **H. Bouilhet**. Ueber *Nickelmetall aus den Nickelerzen von Neu-Caledonien.* Die Vff. theilen mit, dass sie die früher beschriebenen caledonischen Nickelerze mit gutem Erfolge bearbeiten und zwar drei Varietäten derselben: ein smaragdgrünes, compactes und hartes Hydrosilicat mit 18—20 p. c. Nickel und 5 p. c. Wasser; ein gelbgrünes, leicht zerreibliches Hydrosilicat mit 12—15 p. c. Nickel und 10—15 p. c. Wasser u. endlich ein bläulich weisses, sehr leicht zerreibliches Hydrosilicat mit nur 6—8 p. c. Nickel und 20 p. c. Wasser. Diese Mineralien sind indess miteinander gemischt und die mittlere Zusammensetzung ist etwa folgende: 22 Wasser, 38 Kieselerde, 7 Eisenoxyd, 18 Nickeloxydul und 15 Magnesia. Das Mstall wird daraus entweder nur auf nassem oder auf nassem und trocknem Wege gewonnen. Das so erhaltene Nickel lässt sich unter dem Hammer leicht bearbeiten, ohne zu brechen oder zu reissen, was weder von dem englischen noch dem deutschen Nickel gesagt werden kann. Die Vff. stellen daraus eine Legirung von 50 p. c. Nickel und 50 p. c. Kupfer dar, welche von der Industrie sehr gesucht wird wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich schmelzen und zu Neusilber verarbeiten lässt; ferner ein Neusilber mit 15 p. c. Nickelgehalt. Das letztere ist durch seine grosse Dehnbarkeit, Homogenität und Weisse ausgezeichnet. Sie haben es zu Blättern von $^1/_{30}$ Mmtr. Dicke und zu Drähten von jeder beliebigen Feinheit verarbeitet u. zu den verschiedensten Fabrikaten verwendet. (C. r. **83.** 29.)

E. Schmidt, Ueber *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloide.* (Arch. Pharm. [3] **8.** 488; C.-Bl. 1875. 759.)

Lamy, Ueber den gegenwärtigen Stand der Zuckerindustrie Frankreichs und einige Experimente mit Bezug auf die *Rolle des Kalkes bei der Klärung.* (Pol. J. **221.** 64.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Correctur des Wassers für das Färben mit Krappfarbstoffen.* (Pol. J. **221.** 167; vergl. C.-Bl. 1876. 172.)

G. C. Wittstein, Ueber einige *sogen. Klostermittel.* (Arch. Pharm. [3] **8.** 525.)

Br. Terne, Beiträge zur *Fabrication des Leimes.* (Pol J. **221.** 251.)

A. Guyard (H. Tamm), *Metallurgie des Silbers auf nassem Wege.* Forts. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 6.)

C. Lieber, *Salpetrigsaures Natron als Antichlor.* Das unterschwefligsaure Natron, welches gewöhnlich als Antichlor angewendet wird, besitzt allerdings eine grosse Absorptionsfähigkeit für Chlor; allein dabei hat es den Nachtheil, dass der in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschiedene Schwefel leicht zu Schwefelsäure oxydirt wird und dadurch die Haltbarkeit und Güte der damit behandelten Papiere etc. beeinträchtigt. Es ist deshalb als Ersatz das schwefligs. Natron empfohlen worden, dessen Absorptionsfähigkeit für Chlor aber bedeutend geringer ist. Wagner hat schon früher (Jahresber. 1861. 619) auf die Verwendbarkeit des salpetrigs. Natrons als Antichlor hingewiesen. Er vergleicht die Wirkungen dieser drei Salze und giebt an, dass 100 Thle. unterschwefligs. Natron ungefähr 114,4, schwefligs. Natron 28,1 und salpetrigs. Natron 103,0 Thle. Chlor aufnehmen. Vf. theilt mit, dass er seit mehreren Jahren das salpetrigsaure Natron in grosser Reinheit und grossen Quantitäten darstellt. Es ist bis jetzt als Oxydationsmittel für rothe Farbstoffe, ferner zum Reinigen der Fette vielfach und mit grossem Nutzen angewendet worden und dürfte jedenfalls bei dem jetzigen billigen Preise als Antichlor namentlich für Papierfabriken grossen Vortheil den bisher verwendeten Substanzen gegenüber darbieten. (Pol. J. **221.** 250.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Phosphorbroncen und deren Anwendung. Aus den Analysen und den Beobachtungen, die bis jetzt über die Phosphorbronce vorliegen, scheint hervorzugehen, dass der Phosphor auf die Metalle der Bronce eine doppelte chemische Wirkung ausübt. Indem er das in der Legirung enthaltene Zinnoxyd vollständig reducirt, geht er zugleich mit den auf solche Weise gereinigten Metallen eine homogene chemische Verbindung ein, welche von grösserer Dauer und Widerstandsfähigkeit ist als das reine Metall. Vergleichende Versuche haben bestimmt die Vorzüge der Phosphorbronce gegenüber der gewöhnlichen Bronce, dem Kupfer, dem Eisen und dem Stahle dargethan. Durch Einwirkung von Kräften, welche die Elasticitätsgrenze überschreiten oder durch heftige Stösse wird die Textur der Phosphorbronce nicht krystallinisch. Meerwasser oder verdünnte Schwefelsäure wirken nur sehr unbedeutend ein, jedenfalls weniger als auf reines Kupfer. Eine der vorzüglichsten Eigenschaften der Phosphorbroncen aber ist die, dass sie beim Umgiessen keinen Verlust an Zinn erleiden. Uebrigens erleichtert ihr Flüssigkeitsgrad sehr den Guss. Diese Vorzüge haben denn auch mancherlei Verwendungen zur Folge gehabt und erweitert sich der Gebrauch derselben jeden Tag, so dass die Phosphorbronce in kurzer Zeit die gewöhnliche Bronce in den meisten Fällen verdrängen, ja sogar dem Eisen und Stahl Concurrenz machen wird. (L'Inst. 1876. 207.)

Prüfung des Malzextractes, von H. Hager. Das Malzextract ist ein beliebtes diätetisches Volksheilmittel geworden und gilt als ein besonders den Kindern zuträgliches Demulcens, Nutriens und Plasticum. In seiner honigdicken Form bietet es aber eine bequeme Gelegenheit, Verfälschungen zu verdecken. Das billigste und bequemste Verfälschungsmittel ist der Stärkezuckersyrup, welcher bekanntlich allgemein zur Vermehrung des Extractgehaltes der Biere verbraucht wird. Eine Methode, diese Verfälschung in leichter Weise zu erforschen, existirt nicht. Da in jedem einzelnen Falle eine umständliche Analyse unthunlich ist, so blieb der Consument auf die Redlichkeit des Fabrikanten angewiesen, d. h. der Consument musste das Malzextract aus guter Hand entnehmen.

Es wurde dem Vf. ein Malzextract, entnommen aus einer sogen. Apothekerwaarenhandlung, zur Begutachtung übersendet, welches einen nur dem Kenner auffallenden Nebengeschmack hatte, im Uebrigen aber sich in physikalischer Beziehung von einem echten Malzextracte nicht im Geringsten verschieden zeigte. Allein sein Verhalten gegen Reagentien war so abweichend, dass man berechtigt war, es als ein künstliches Gemisch aus Stärkezuckersyrup, Glycerin und ca. 30 p. c. Malzextract anzunehmen.

Behufs Constatirung dieses Umstandes wurden vergleichende Reactionen vorgenommen u. zwar mit 1. J. D. Riedel'schem, 2. Schering'schem und 3. einem im pharmaceutischen Laboratorium bereiteten Extracte.

Letzteres war nicht im Vacuum abgedampft und daher von etwas dunkelbrauner Farbe. Der wesentlichste Unterschied zwischen einem Malzextracte und Stärkezuckersyrup liegt wohl in dem Gehalte an lösichen Modificationen der Proteïnstoffe. Nun könnte man behaupten, dass das mit Stärkezuckersyrup verfälschte Extract auch bedeutend mehr Kupferoxyd aus der kalischen Kupferlösung ausscheiden müsse. Im vorliegenden Falle reducirten 1 Grm. Extract von 1. 43 C.-C, 2. 44,5 C.-C., 3. 46 C.-C. und jenes apothekerwaarenhändlerische 48,5 C.-C. derselben kalischen Kupferlösung. Diese Resultate ergaben keinen Anhalt auf eine Verfälschung. Den Glyceringehalt in mässigem Umfange z. B. bis zu 10 p. c. wird man schwerlich zu den Verfälschungen zählen können, ihn sogar in Hinsicht auf die Haltbarkeit des Präparates für gut und zweckmässig halten, natürlich, wenn das Glycerin ein reines ist. Das vorliegende künstliche Malzextract enthielt dagegen (mit ätherhaltigem Weingeiste extrahirt) 26 p. c. Glycerin, und wegen Gegenwart einer reichlichen Menge Calciumchlorides wahrscheinlich ein wenig gereinigtes, was auch die Ursache des Nebengeschmackes des Extractes sein mochte. Wie bemerkt, scheint nur die Erkennung des Umfanges der in Lösung befindlichen Proteïnstoffe entscheidend für die Güte und Echtheit eines Malzextractes zu sein.

Die Prüfung folgender Punkte hält Vf. für gewöhnlich ausreichend, die Güte eines Malzextractes zu erkennen

1. Der eigenthümliche süssliche Geschmack und der angenehme Geruch nach frischem Brote.

2. Die wenig trübe Lösung in Wasser. Wenn man 5,0 des Extractes in 45,0 destillirtem Wasser unter Umrühren und ohne Wärmeanwendung löst, so erlangt man eine schwach trübe Lösung, welche sich leicht filtriren lässt. Die trübenden Theile ergaben unter dem Mikroskope ähnliches, aber nicht übereinstimmendes, was seinen Grund in dem zur Darstellung des Extractes verwendeten Wassers haben mochte. Das Unlösliche aus dem einen Extracte ergab amorphes Gerinnsel, Fermentkörperchen und säulenförmige 4- u. 6seitige Kryställchen, das des anderen Extractes auch sternförmige Krystallgebilde, das des dritten (mit destillirtem Wasser bereiteten) Extractes wies keine Krystalle auf.

3. 10 C.-C. der 10procent. filtrirten Malzextractlösung giebt man in ein 1,5 Cmtr. weites Reagirglas und mischt es darin mit 10 C.-C., also einem gleichen Volumen wässeriger, kalt gesättigter Pikrinsäurelösung. Beim guten Extracte erfolgt eine starke Trübung, welche allmälig zunimmt und in 10 Minuten eine solche Intensität angenommen hat, dass die Flüssigkeitssäule gegen das Tageslicht gehalten undurchsichtig ist. Jenes verfälschte Extract wurde durch die Pikrinsäurelösung nur schwach getrübt und die Trübung war nach 10 Min. immer noch von der Art, dass sie die Flüssigkeitssäule gegen das Tageslicht gehalten, völlig diaphan erscheinen liess. Behufs der quantitativen Bestimmung der gelösten Proteïnstoffe, wenn man sie unternehmen will, löst man unter Digestionswärme 10,0, das Extract in 100,0 jener Pikrinsäurelösung, digerirt noch eine halbe Stunde und lässt dann am kalten Orte sedimentiren. Der im tarirten Filter gesammelte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Die Hälfte seines Gewichtes ist annähernd gleich der Menge der Proteïnstoffe.

4. Dieselbe filtrirte 10procentige Extractlösung, muss sich auf Zusatz von Galläpfeltinctur im Ueberschusse und dann umgeschüttelt stark und weisslich bis zur völligen Undurchsichtigkeit trüben. Das verfälschte Extract gab nur eine schwache Trübung. Obgleich es noch mehrere Fällungsmittel der Proteïnstoffe giebt, so dürften die vorstehenden beiden Reactionen genügen.

Das J. D. Riedel'sche Extract, welches in neuester Zeit in den Handel gebracht worden ist, verräth nach seinen Eigenschaften eine sehr sorgfältige Bereitung und reiht sich dem Schering'schen Extract ebenbürtig an. Der Bezug aus diesen Berliner Quellen sichert immer ein echtes und gutes Extract. (Pharm. Centralh. **17.** 193.)

Technische Notizen.

Die chemische Industrie Deutschlands. (Forts. und Schluss aus vor. Nr.) Von der eigentlichen chemischen Grossindustrie abseits liegt die Fabrication einer grossen Anzahl *pharmaceutisch-* und *technisch-chemischer Präparate*, welche in Deutschland zu einem hohen Grade der Vollendung gebracht wurde. Die hohe Ausbildung, welche im Allgemeinen dem chemischen Studium in Deutschland zu Theil wird, hat diesen Zweig der chemischen Industrie, der verhältnissmässig das grösste Maass rein chemischen Wissens in Anspruch nimmt, zu dem concurrenzfähigsten dem Auslande gegenüber gemacht. Weit und breit bekannt und geschätzt sind die Producte der sich mit dieser Aufgabe befassenden deutschen Fabriken.

Aus dem Gebiete der unorganischen Chemie dürfen wir nur auf die grosse Zahl von Säuren und Salzen hinweisen, welche allein für die Zwecke der Pharmacie verwerthet werden. Auch die Färbereien, Druckereien, die galvanoplastischen Anstalten, Feuerwerkereien, Telegraphie, kurz eine beträchtliche Anzahl technischer Gewerbe machen die Entdeckungen der Wissenschaft ihrem Zwecke nutzbar, und es dürften selbst von den selteneren Metallen nur wenige namhaft gemacht werden können, welche nicht als solche oder in irgend einer ihrer Verbindungen in der Technik

eine Verwendung fänden. Sich in diesem ungeheuren Labyrinth zurecht zu finden, mit den Bedürfnissen der Zeit Fühlung zu behalten und für alles Neue offenes Auge und Ohr zu haben, ist die Aufgabe aller dieser Anstalten. In Rücksicht auf das täglich mehr und mehr wachsende Material hat sich innerhalb der chemischen Kleinindustrie das Princip der Theilung der Arbeit geltend gemacht. Nicht allein hat sich von der unorganischen Chemie die organische getrennt, nein, auch diese wieder geht nach allen Richtungen auseinander.

Das Gebiet der organischen Chemie anlangend, gebührt weitaus der erste Rang den sich mit der Darstellung von *Alkaloiden* beschäftigenden Fabriken. Die Schwierigkeit, den Droguenmarkt zu übersehen, verbunden mit den je nach dem Ausfall der Ernte ausserordentlichen Preisschwankungen der hierher gehörenden Droguen, wie Opium, China etc., machen ein aufmerksames Beobachten des Marktes zur Bedingung, und es hatte sich deshalb auf diesem Gebiete die Arbeitstheilung zuerst vollzogen.

Die Fabrication von *Alkoholpräparaten*, wobei wir zunächst nur den Aether, Essigäther und absoluten Alkohol im Auge haben, vertheilt sich auf wenige grössere Fabriken, da die Schwierigkeiten im Transporte dieser Flüssigkeiten, aber mehr wohl noch die Zollbelästigungen, einen ausgedehnten Export unmöglich machen. Bei der sehr starken Spiritusproduction Deutschlands dürfte wohl kaum ein anderes Land leistungsfähiger in derartigen Präparaten sein. In einem wenn auch losen Zusammenhange mit diesen Präparaten stehen noch *Fruchtäther*, *Chloroform*, *Chloralhydrat*, *Tannin*, *Pyrogallussäure*, *Jodoform* etc., mit welchen Producten Russland, Frankreich, England und die Verein. Staaten von Seiten Deutschlands versorgt werden. Der Verbrauch des *Chloralhydrats*, welches Gegenstand einer Massenproduction zu werden versprach, scheint an Ausdehnung nicht mehr zu gewinnen. Immerhin ist aber der Export dieses Gegenstandes von Bedeutung.

Brom- und *Jodkalium*, obschon ihre Fabrication im Auslande nicht unbedeutend geworden ist, mögen hier noch als exportfähige Artikel Erwähnung finden.

Ein specifisch deutscher Industriezweig ist die Herstellung der für die Wissenschaft wichtigen und interessanten chemischen Präparate, besonders aus dem Gebiete der organischen Chemie. Wenn auch die pecuniären Erfolge der dieser Aufgabe gewidmeten Anstalten des schwachen Bedarfes wegen nur gering sein können, so sind sie doch wohl geeignet, deutschem Wissen und Vermögen im Auslande einen guten Namen zu erringen. Auch bieten sie bei der engen Fühlung, welche diese Anstalten mit der Wissenschaft und deren Vertretern bewahren müssen, vorzugsweise die Hand dazu, die neuen Errungenschaften auf chemischem Gebiete in möglichst weite Kreise zu tragen, und einer etwaigen Verwerthung derselben für technische Zwecke sofort die rechte Richtung zu geben. Die *Salicylsäure* mit ihren Derivaten und das *Vanillin* sind sprechende Beweise dafür. Erstere, eine gewöhnlich aus dem Gaultheriaöl (Wintergrün) gewonnene organische Säure, erregte keinerlei Aufmerksamkeit, so lange ihr Preis ein der Kostbarkeit des Rohmateriales entsprechender war. Nachdem eine bequeme Darstellung aus Phenol gelungen, ist sie Gegenstand einer lebhaften Fabrication geworden, und ihre Anwendung wächst mit der Leichtigkeit ihrer Beschaffung. Das künstliche Vanillin, welches vor kaum einem Jahre den weiteren chemischen Kreisen bekannt wurde, ist nunmehr als Ersatz für die natürliche Vanille sehr gesucht. Während wir bis dahin das Aroma der Vanille nur aus den Tropenländern bezogen, sind wir jetzt im Stande, es in jeder beliebigen Menge aus den Nadelholzwaldungen zu beschaffen.

Auch für die Darstellung der *ätherischen Oele* sucht man sich mehr und mehr von der stillen Arbeit der Pflanze zu emancipiren, und für dieselbe ein bequemer beschaffbares Material zu verwerthen. Wir dürfen als Beispiel das Gaultheriaöl, das Bittermandelöl und das Senföl namhaft machen, dem sich ganz neuerdings noch das Oel der Spiraea Ulmaria, der Salicylaldehyd, anschliesst. Bei der Kostspieligkeit des Untersuchungsmateriales ist es natürlich, dass auf dieser Bahn nur mit einer gewissen Zurückhaltung vorgeschritten werden kann, doch ist nicht zu bezweifeln, dass ein grosser Theil ätherischer Oele dereinst durch Synthese erhalten werden wird.

Was die mineralischen, vegetabilischen und thierischen Oele und Fette anlangt, so gebührt in dieser Abtheilung der Fabrication von *Paraffin* und *Mineralöl* aus Braunkohlen unstreitig die erste Stelle. Dieselbe beschränkt sich fast ausschliesslich auf die Provinz Sachsen in der Nähe der Orte Halle, Weissenfels u. Zeitz. Dieser Industriezweig ist verhältnissmässig neueren Datums, da erst in den Jahren 1855—56 die ersten Versuche gemacht worden sind, die inländischen Braunkohlen zur Herstellung oben genannter Producte zu benutzen. Das gewonnene Paraffin, dessen härtere Sorten für sich allein, die weicheren nach geeigneten Zusätzen, hauptsächlich zur Darstellung von Kerzen dienen, im Uebrigen auch Verwendung in der Streichholzfabrication zum Tränken der Hölzer, in der Papier-, Zucker-, Spielwaarenfabrication und anderen Industriezweigen finden, wird nur zum Theil in Deutschland verbraucht, während ungefähr die Hälfte des producirten Quantums nach Italien, England, Frankreich, Dänemark etc. ausgeführt wird. Die gewonnenen *Brennöle* werden meist in der Provinz, im Königreiche Sachsen und den benachbarten Herzogthümern consumirt, nur sogenanntes geschöntes deutsches Petroleum geht nach Oesterreich. Die Paraffinöle in heller und dunkler Farbe finden ihre Verwendung als Schmieröle in ganz Deutschland und Oesterreich, die geringeren Sorten werden aber in neuerer Zeit vielfach zur Gasfabrication angewendet; sie liefern pro 50 Kilo 30 Cubikmtr. und mehr eines 3 bis 4 mal heller leuchtenden Gases als die Steinkohle, und bieten noch den Vortheil, dass die Einrichtungen zur Gewinnung dieses Oelgases bei Weitem weniger kostspielig sind, als die zur Herstellung des gewöhnlichen Leuchtgases.

Durch die vermehrte Anwendung des Leuchtgases und durch den Import amerikanischen Petroleums, welches letztere nunmehr fast in jede Haushaltung eingeführt ist, hat die *Fabrication von Stearin* zur Herstellung von Kerzen eine gewisse Concurrenz gefunden, die indessen nicht ausschliesst, dass in Deutschland noch immer zahlreiche Fabriken dieser Art in Thätigkeit sind, deren Producte im In- und Auslande ihr Absatzgebiet haben. Ueberhaupt erfreut sich in Deutschland die Fettindustrie, wozu wir vor Allem auch noch die Herstellung von Seife zu rechnen haben, in Folge des hohen, zwischen 6 und 10 p. c. schwankenden Schutzzolles einer gewissen Prosperität.

Aus dem schon oben angegebenen Grunde hat die Gewinnung von Rüböl zum Brennen bedeutend nachgelassen, und es sind die Preise desselben sehr heruntergegangen; dagegen hat die Art der Gewinnung der *fetten Oele* überhaupt durch Anwendung des *Schwefelkohlenstoffs* als Extractionsmittel einen gewissen Fortschritt gemacht. Das Extractionsverfahren mittels Schwefelkohlenstoffs, welches vor wenigen Jahren zuerst in grossem Maassstabe angewendet wurde, gestattet eine fast vollständige Gewinnung des in dem Samen enthaltenen Oeles, und das so gewonnene Oel zeichnet sich ausserdem noch durch einen bedeutend geringeren Gehalt an Schleimsubstanzen vor dem durch Pressen gewonnenen Fabricat aus.

Unter den *Mineralfarben* spielt die wichtigste Rolle für den deutschen Export das Ultramarin. Deutschland producirt an Ultramarin ungefähr das Vierfache von allen übrigen Ländern, und versandte im Jahre 1874 ungefähr 2300000 Kilo. Auch die Production Deutschlands an Bleiweiss und Zinkweiss kann als sehr ansehnlich bezeichnet werden, insofern im Jahre 1874 allein 6850000 Kilo davon exportirt wurden.

Von den dem Steinkohlentheer entnommenen, in der Farbenindustrie Anwendung findenden Ausgangsproducten sind *Benzol-Toluol*, *Anthracen* und *Carbolsäure* die wichtigsten. Leider ist die deutsche Farbenindustrie für diese Producte immer noch von England abhängig, da die ziemlich mangelhaft entwickelte deutsche Theerindustrie kaum $^1/_5$ der in Deutschland verwendeten Producte liefert.

Mit dem Fortschritte der Anilinfarbenindustrie wurden auch an die Fabrikanten von *Anilinöl* immer grössere Ansprüche gestellt, und es ist daher das Bestreben der deutschen Anilinölfabrikanten, durch richtige Auswahl der Ausgangsproducte (Benzol-Toluol) die Qualitäten der Aniline zu verbessern. Ein für Deutschland wichtiger Exportartikel ist das Anilinöl für die Zwecke der Kattun-Druckerei. Präparate, deren Fabrication von mehreren Fabrikanten erfolgreich betrieben wird, sind: Methylanilin zur Bereitung des Anilinviolets, Diphenylamin, Methyldiphenylamin zur Fabrication des feineren Anilinblaus, sowie Naphtylamin und Phenylendiamin.

Was die *Steinkohlentheerfarbstoffe* betrifft, so lieferte Deutschland, welches im Jahre 1874 306000 Kilo Anilinfarben exportirte, ungefähr drei Viertheile sämmtlicher Anilin- u. Alizarinfarben auf den Weltmarkt. Die Darstellung des arsenfreien Fuchsins (Rubin) nach dem sog. Nitrobenzol-Verfahren darf für alle Zeiten als gesichert betrachtet werden. Die Fabrication von Methylviolet durch Oxydation von Dimethylanilin mittels Kupfersalzen hat allgemein Eingang gefunden, und das mit Jod dargestellte HOFMANN-Violet fast gänzlich verdrängt, so dass Jodviolet nur noch für wenige specielle Zwecke angewendet wird. Ebenso ist Jodgrün durch das aus Methylviolet dargestellte Methylgrün ersetzt worden. Die Nothwendigkeit, grosse Quantitäten Jod in der Fabrication zu verwenden, die lästige Wiedergewinnung und der schwankende Preis dieses kostbaren Körpers, sowie namentlich auch die schöneren Nüancen und der billigere Preis der ohne Jod dargestellten violetten und grünen Farbstoffe haben das rasche Aufgeben der alten Fabricationsmethode veranlasst. Die Anwendung der verschiedenen Anilinblaus in der tinctorialen Industrie wächst von Tag zu Tag, und damit auch die Zahl der in den Handel kommenden Sorten. Die aus Diphenylamin bereiteten feinen Blausorten haben zwar bis jetzt nur beschränkte Anwendung in der Färberei gefunden, werden aber voraussichtlich ihrer grossen Reinheit wegen bessere Einführung finden.

Trotz seiner Unechtheit findet *Safranin* für gewisse Zwecke der Färberei, namentlich auf Seide und Baumwolle, noch immer Anwendung. *Corallin* findet noch ausgedehnte Anwendung in der Seidenfärberei und zur Papier- und Tapetenlackfabrication. Unter den anderen noch in Deutschland fabricirten Theerfarben sind Martiusgelb, Phosphin, Pikrinsäure, Bismarckbraun und Nigrosin hervorzuheben, welche Farben unter den verschiedensten Namen in den Handel kommen.

Eine zu den neuesten Entdeckungen auf dem Gebiete der Steinkohlentheerfarbstoffe zählende Verbindung, das *Eosin*, welches gegenwärtig schon von mehreren deutschen Fabriken producirt wird, verspricht ein nicht unbedeutender Concurrent der Cochenille und des Saffiors zu werden.

Wohl kein Gebiet der chemischen Industrie dürfte härter von den Zeitverhältnissen getroffen sein, als die noch so junge und gleich bei ihrem ersten Auftreten in Deutschland so rapide anschwellende Fabrication des *künstlichen Alizarins*, welche im Kampfe um das Dasein mit dem natürlichen Farbstoffe, dem Krapp, zwar nicht unterlegen ist, aber doch in den beiden letzten Jahren schwere Schläge erlitten hat.

In der Verarbeitung der *Pflanzenfarbstoffe* zu feinen Farbstoffextracten und Lacken steht Deutschland England und Frankreich nicht nach. Indigo, Cochenille und Safflorcarmin, Orseilleprăparate, Farbstoffextracte en pâte, sowie die Farblacke für die Buntpapier- und Tapetenindustrie wurden in zahlreichen deutschen Etablissements in grossartigstem Maassstabe bereitet, sind aber auf der Ausstellung nur sehr unvollständig vertreten. Für die in Deutschland in ausgedehntem Maassstabe betriebene Bereitung ätherischer Oele bildet Leipzig gewissermassen die Hauptfabri-

cationsstätte. Die ätherischen Oele finden ihre Anwendung bekanntlich in der Pharmacie, für die Zwecke der Parfümerie, und besonders für Liqueurbereitung. Die in innigem Zusammenhange mit der Fabrication der ätherischen Oele stehende Bereitung von Essenzen, Auszüge aus gewürzreichen Vegetabilien, hat gleichfalls in Sachsen eine grosse Ausdehnung erreicht. Der fruchtbare Boden Mitteldeutschlands producirt eine grosse Anzahl *medicinischer Pflanzen*, theils wild wachsend, theils sorgsam angebaut, und versorgt damit das Ausland, namentlich Nordamerika, in sehr grossem Maassstabe. An vielen Orten werden aus ihnen auch Extracte, sowie wirksame medicinische Mischungen bereitet, und die anerkannte Tüchtigkeit und Zuverlässigkeit der Vertreter dieses Fabricationszweiges hat ihren Producten auch im Auslande einen guten Namen verschafft. In der Herstellung feiner Parfümerien, Pomaden u. aller damit zusammenhängenden für die Toilette dienenden Präparate bilden Frankreich und England noch immer die Hauptlieferanten, doch ist nicht zu verkennen, dass auch dieser Geschäftszweig sich in Deutschland gehoben hat, denn die Ausfuhr derartiger Artikel, wozu das seinen Jahrhunderte alten Weltruf behauptende Kölnische Wasser zählt, betrug im Jahre 1874 allein 840000 Kilo im Werthe von ungefähr 2250000 Thlr. (Deutsche Ind.-Ztg. 1876. 265. 272.)

Der Diamant-Gesteinsbohrer. Die Anwendung dieser höchst interessanten und praktischen Erfindung verallgemeinert sich mehr und mehr. Besonders zweckmässig ist dieselbe für bergmännische Versuchsbohrungen, und werden mit den Diamantbohrmaschinen solche Bohrungen durchschnittlich in eben so vielen Monaten beendigt, als man früher Jahre brauchte. Es sind damit schon Bohrlöcher bis zu 2000 Fuss Tiefe ausgeführt worden. Im Augenblicke sind deren zwei in England bei ca. 1800 Fuss angelangt, das eine im Süden von England mittels durch öffentliche Beiträge zusammengebrachten Geldes und lediglich zu geologischen Zwecken, das andere im Nordosten Englands, in dem bekannten Bessemer-Roheisen-Districte, von einem Besitzer vieler Hohöfen unternommen, um womöglich Kohlen zu entdecken. Auch in der Schweiz wird dieses Verfahren im Augenblicke bei Versuchsbohrungen auf Kohlen angewendet und bei diesen Bohrlöchern liegt die Absicht vor, bis auf 2000 Fuss Tiefe zu gehen.

Der grosse Vortheil des Verfahrens besteht ausser in der verhältnissmässig enormen Schnelligkeit und Zeitersparniss darin, dass der Diamantbohrer ein cylindrisches Stück der durchbohrten Gesteinsart mit sich herausbringt, dass man mithin ganz genau die Lage der verschiedenen Schichten fixiren kann, und dass diese Steincylinder, übersichtlich arrangirt, als bleibendes Bild der betreffenden Bohrung aufgehoben werden können. Dieselben zeigen die allerfeinsten Schichtungen, selbst von 1 Millimtr. und schwächer, mit unfehlbarer Sicherheit, während es bei den nach den älteren Methoden ausgeführten Bohrversuchen oft unmöglich ist, die Stelle, aus der gewisse Bruchstücke heraufgebracht wurden, genau zu fixiren, da oft hinuntergefallene Stücke aus höheren Schichten mit heraufgebracht werden. — Hieran schliesst sich in unserer Quelle eine Beschreibung der Arbeiten zur Sprengung unterseeischer Felsen nach Herstellung von Diamantbohrlöchern mittels Dynamit.

Ferner wird mitgetheilt, dass auch in Süddeutschland bei Rheinfeld ein Bohrloch in Gneiss und Granit in Arbeit ist, welches am 15. Oct. v. J. bereits eine Tiefe von 1422 Fuss erlangt hatte, wozu eine Arbeitszeit von 28 Tagen nöthig war. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35.** 96.)

Leichte Hervorrufung des krystallinischen Gefüges von Zinn auf Weissblechtafeln, von R. Böttger. Erwärmt man vorsichtig schön und gleichförmig verzinntes Eisenblech (sogen. Weissblech) mit irgend einer Wärmequelle so weit, dass dessen Zinn eben in Fluss geräth (auf ca. 228° C.) und wirft es dann ohne Zeitverlust in eine Flüssigkeit, die man durch Auflösen von 2 Gewichtsthln. Zinnchlorür in 4 Thln. Wasser, 1 Thl. gewöhnlicher Salpeters. und 2 Thln. Salzs. erhält, so überzieht sich blitzschnell die ganze Oberfläche der verzinnten Tafel mit einer ausserordentlich schönen Gruppe feinster Krystalle, die besonders glänzend hervortreten, wenn so behandelte Bleche nach gehörigem Trocknen mit einer durch Anilinfarben gefärbten alkoholischen Schellacklösung überzogen werden. (Jahresb. d. phys. V. zu Frankf. a./M. 1874./75. 20.)

Schönen des Weines, nach Mittheilungen von A. v. Babo. A. *Rein mechanische Schönung.* — 1. Hier kann man das eigentliche Filtriren des Weines durch ein Filter von beliebiger Form an die Spitze stellen. Das Filter des Vf's., dass er zum Reinigen von Trübwein gebrauchte, den er nicht langsam absetzen lassen wollte, ist ein ungefähr 1 Mtr. hoher, von Dauben verfertigter Cylinder, der unten, ungefähr 5 Centimtr. auseinander, 2 Böden hat. In den von beiden gebildeten Raum reicht ein Krahn. Der obere Boden hat ein Loch von der Grösse eines Spundes, welches mit einem kupfernen Seiher überdeckt ist. Auf diesen legt man ein Seihetuch und hierauf in die Höhe von ca. 30 Centimtr. entweder aufgeweichtes Fliesspapier oder gewöhnlichen rein gewaschenen Papierbrei, der mit einer Lage von ganz reinem Sande oder kleinen Steinen gedeckt wird. Eine durchlöcherte Scheibe, die von oben herab befestigt werden kann, drückt das Ganze mehr oder weniger fest zusammen. Soll Wein filtrirt werden, so füllt man den ganzen Cylinder, lässt ihn einige Stunden ruhig stehen, öffnet dann langsam den Hahn und lässt den trüben Wein, der sich gesammelt hat, ablaufen. Dieser wird zurückgeschüttet und das Verfahren so lange wiederholt, bis der Wein hell läuft. Stellt man den Cylinder etwas hoch und legt ein Fass von grösserem Ge-

halte darunter, so braucht man keine beständige Aufsicht zu führen, nur muss immer mit Vorsicht nachgefüllt werden, damit sich durch heftiges Aufschütteln der Niederschlag nicht aufrührt. Eine kleine Aufmerksamkeit wird alle erforderlichen Handgriffe schnell von selbst lehren. Der Wein wird ganz rein, ist im Anfange etwas matt, erholt sich aber bald wieder. Diese gleiche Filtrirmethode, bei welcher jedoch der Wein mit einem stärkeren Drucke durch die Filtrirmasse gepresst wird, besteht darin, dass man den oberen Theil vollständig schliesst und durch einen aus einem höher stehenden Gefässe einmündenden Gummischlauch den Wein zuleitet; nach den Gesetzen des hydraulischen Druckes wird sich die Kraft, mit welcher die Flüssigkeit durch die Filtrirmasse gepresst wird, so sehr steigern, dass der Wein rasch durchläuft und so nicht lange mit der Luft in Berührung bleibt. Etwas fein gestossenes Kohlenpulver in die Filtrirmasse gegeben, befördert sehr die reinigende Wirkung. Eine andere Art Filtration ist:

2. Jene durch Bogen von Fliesspapier, welche auf den Wein ausgebreitet werden und, wenn sie durch Einziehen der Flüssigkeit schwer geworden sind, sich durch die Masse hindurch senken und den Schleim mitnehmen. Will man auf diese Art in Fässer filtriren, so werden einige Stutzen Wein abgefüllt, um eine Oberfläche zu bilden. Dann kommen durch das Spundloch einige Papierbogen, werden auf der Oberfläche möglichst gleich vertheilt und das Fass wieder verspundet. Nach einigen Tagen sind sie durch den Wein hinabgezogen und dieser ist heller. Hat man bei dem Abfüllen einige Butten mit Trübwein, so wird derselbe, wenn er nicht zu dick ist, mit Fliesspapier bedeckt und stehen gelassen, worauf sich die Bogen bald senken und der helle Wein obenauf steht.

3. Papierbrei in den Wein eingeschlagen und ruhig stehen gelassen giebt eine vollständige Schönung, doch schmeckt derselbe manchmal eigenthümlich nach Leinwand, welcher Geschmack sich aber in einiger Zeit verliert. Wenn die Schönung von Hausenblase nicht angegriffen hat und nach dem Ausdrucke der Küfer stecken geblieben ist, so ist dieser Papierbrei wahrscheinlich sehr gut, um ein Niederziehen derselben zu bewirken. Ueberhaupt ist er dort zweckmässig, wo der Wein bedeutend dicht ist, um denselben einstweilen zu reinigen und später mit einer feineren Art von Schönung zu behandeln.

4. Sand, gestossener Alabaster und ähnliche Stoffe wirken wahrscheinlich auf dieselbe Art wie der Papierbrei, nur darf man bei Weinen von wenig Säuregehalt nicht mit einer von der Säure auflöslichen Materie kommen, weil solche von ihnen abgestumpft wird, hingegen ist reiner Quarzsand ein vortreffliches Filtrirmaterial.

5. Arabisches Gummi scheint ebenfalls nur mechanisch zu wirken, indem sich dadurch ein Netz bildet, welches langsam niedersinkt. Man nimmt davon, wenn es von guter Qualität ist, auf 150 Liter $3^1/_2$ Dekagrm. Dasselbe wird zu Pulver gestossen u. durch ein Haarsieb getrieben. In dem zu schönenden Fasse lässt man einige Stutzen ab, um demselben Oberfläche zu geben, und breitet dann durch sanftes Rühren das Pulver darauf aus. Darauf wird der Spund aufgesetzt und der Wein ungefähr 3 Wochen lang liegen gelassen, in welcher Zeit er sich abgehellt hat. Alsdann aufgefüllt, braucht er nicht wie bei anderen Schönungen abgelassen zu werden. (Schluss folgt.)

Ueberziehen von Metallen mit einer spiegelglänzenden Schicht von Kobalt. von R. Böttger. Da das Kobalt hinsichtlich vieler seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Nickel und Eisen verwandt ist, so war zu vermuthen, dass es auch gelingen werde, mit ähnlich zusammengesetzten Kobalt-Salzsolutionen wie die von dem Vf. bereits vor 31 Jahren zu den von ihm entdeckten Verfahrungsweisen des Vernickelns und sogen. Verstählens der Metalle empfohlenen Salzlösungen, günstige Resultate zu erzielen. In der That sah er seine Vermuthung bestätigt, indem es gelang, schon mit nur zwei mässig stark wirkenden Bunsen'schen Elementen innerhalb weniger Minuten die schönsten Ueberzüge von Kobalt auf Messing u. Kupfer zu erzeugen, wenn er sich einer mässig conc. Lösung von Ammoniumkobaltchlorür zur Elektrolyse bediente. Man bereitet diese Kobaltverbindung am zweckmässigsten durch Auflösen von 40 Grm. krystallisirtem Kobaltchlorür und 20 Grm. Chlorammonium in 100 C.-C. destillirten Wassers, unter Hinzufügung von 20 C.-C. Salmiakgeist. Der damit erzielte Kobaltüberzug erlangt schon in ganz kurzer Zeit eine solche Stärke, dass eine empfindliche Magnetnadel auf's kräftigste davon afficirt wird. (Jahr.-Ber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1874./75. 18.)

Ueber das Veilchenholz, von J. Moeller. Dasselbe hat in der neuesten Zeit eine technische Anwendung zur Fabrication der sogen. Bruyère-Pfeifchen gefunden. Vf. giebt eine Beschreibung von dem anatomischen Baue der Rinde und des Holzes und eine Aschenanalyse. Letztere ergab als Hauptbestandtheil 47,5 p. c. Kalk und 3,47 p. c. Kohlensäure, ferner 9,6 p. c. Kali und auffallender Weise 2,1 p. c. Natron. (Pol. J. **221.** 153.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 41. **Chemisches** 11. October 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Unschädlichmachung der Arsenrückstände der Anilinfarbenfabriken, von C. Winkler. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Finkener, Ueber das *Radiometer von Crookes.* (Pogg. Ann. **158.** 572.)

F. Exner, Ueber den Einfluss der Temperatur auf das *galvanische Leitungsvermögen des Tellurs.* (Pogg. Ann. **158.** 625.)

W. v. Bezold, Eine neue Methode der *Farbenmischung.* (Pogg. Ann. **158.** 606.)

G. Berthold, Zur Geschichte der *Fluorescenz.* (Pogg. Ann. **158.** 620.)

E. Stöhrer, Ueber einen Apparat zur *Combination von aufeinander senkrechten Schwingungen.* (Pogg. Ann. **158.** 615.)

K. Antolik, *Verbesserter Giftheber.* (Pogg. Ann. **158.** 618.)

Gramme, Ueber eine *magnetoelektrische Maschine* mit continuirlichem Strome. (Pogg. Ann. **158.** 595.)

E. Hagenbach, Untersuchung der Gramme'schen *elektrodynamischen Maschine.* (Pogg. Ann. **158.** 599.)

G. Leclanché, Ueber ein *neues Braunstein-Element.* Das bekannte Leclanché'sche Element besitzt ausser anerkannten Vorzügen den Nachtheil, dass es einen grossen inneren Widerstand hat. Vf. hat demselben neuerlich folgende Form gegeben, bei welcher die Thonzelle vermieden wird. 40 Thle. Braunstein, 55 Thle. Retortenkohle und 5 Thle. Schellack werden fein gepulvert, innig gemengt u. dann in einem Stahlcylinder, der einen Druck von 300 Atmosphären aushalten kann, mit einer hydraulischen Presse zu cylindrischen Stücken geformt, während man den Cylinder auf 100° erhitzt. Von diesen Elementen sind bereits über 30000 fabricirt und auf französischen Telegraphenlinien in Gebrauch. Der innere Widerstand ist so gering, dass man mit einem einzigen Elemente einen kleinen Platindraht zum Glühen bringen kann. Die elektromotorische Kraft ist = 1,5 (Daniell = 1). (C. r. **83.** 54.)

2. Allgemeine Chemie.

V. Wartha, Ueber den *Einfluss des Druckes auf Verbrennungserscheinungen.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 84.)

H. Debray, Ueber die *Dissociation des Calomels.* Die Dichte des Calomeldampfes, bei 440° bestimmt, ist 118 Mal grösser als die des Wasserstoffes. Die Atomtheorie führt theoretisch zu einer doppelt so grossen Zahl, und deshalb hat Odling angenommen, dass der Calomel bei dieser Temperatur nicht mehr existirt, sondern sich in ein Gemenge gleicher Volumen Quecksilber- und Sublimatdampf spaltet. Er findet eine Bestätigung dieser Ansicht in der Thatsache, dass ein Goldblatt in Calomeldampf sich mit Quecksilber überzieht und zugleich mit Quecksilberchloridkrystallen bedeckt. Erlenmeyer kam 1864 (1865. 80) durch einen anderen Versuch zu demselben Resultate. In einem langhalsigen Ballon aus hartem Glase von 350 C.-C. Inhalt wurde Calomel 30 Min. lang so stark als möglich erhitzt, so dass der grösste Theil, ja selbst der ganze Ballon fortwährend mit Dampf erfüllt war. In

den Hals des Ballons tauchte ein langes, unten geschlossenes Rohr mit einigen C.-C. Quecksilber, welches durch Berührung mit den heissen Dämpfen in's Sieden gerieth. Nach der Abkühlung war das Innere des Ballons u. das Aeussere der Röhre mit Quecksilberkügelchen bedeckt. Im J. 1866 beobachtete Vf. dagegen, dass ein Goldblättchen in einem Ballon, in welchem Calomel bei 440° erhitzt war, eine Amalgamation erfuhr. Dieser Versuch, welcher der Hypothese von Odling zu widersprechen scheint, wird von Lebel gleichwohl nicht als entscheidend angesehen. Derselbe zeigte, dass ein vorher amalgamirtes Goldblättchen bei 440° alles Quecksilber wieder abgiebt. Vf. hebt dagegen hervor, dass diese interessante Beobachtung von Lebel zwar die allgemeine Annahme von der Stabilität des Goldamalgams widerlegt, aber nicht beweist, dass ein Goldblättchen sich in einer reichliche Mengen Quecksilberdampf enthaltenden Atmosphäre nicht amalgamiren könne. Es schien deshalb nöthig, die einzelnen Versuche nochmals einer Verification zu unterziehen.

1. *Erlenmeyer's Versuch.* Dieser Versuch liefert in Wirklichkeit kein Argument zu Gunsten der Dissociation des Calomels. Unter den Versuchsbedingungen wird nämlich das Glas durch die Calomeldämpfe stark angegriffen; sein Alkali verwandelt sich in Chlorür, und eine entsprechende Menge Quecksilber wird abgeschieden. Diese Menge variirt übrigens mit der Dauer und der Intensität der Erhitzung. Die Oberfläche eines Glasballons, in welchem man Calomel bei 440° verflüchtigt hat, ist immer stark von alkalischen Chloriden durchsetzt, und man kann diese Wirkung leicht zur Anschauung bringen, wenn man in einer Röhre Calomel mit gepulvertem Glase erhitzt; man erhält dann sogleich eine reichliche Abscheidung von Quecksilbertröpfchen. Die kleine Menge von Sublimat, welche sich immer dabei bildet, steht nicht im Verhältnisse zu der Menge des abgeschiedenen Quecksilbers, und es ist durchaus nicht erwiesen, dass sie von einer Dissociation herrühre, denn sie kann auch in Folge der Zersetzung des Calomels in Berührung mit den entstandenen alkalischen Chloriden entstehen. Aus diesen Gründen darf man zu diesen Versuchen keine Glasgefässe anwenden.

2. *Versuch mit Goldblättchen.* Dieser Versuch würde nur dann etwas beweisen können, wenn feststeht, dass bei 440° die Dissociationsspannung des Goldamalgams geringer als $^1/_2$ Atmosphäre ist, d. h. geringer als die Spannung des Quecksilberdampfes in dem Gemenge von Quecksilber und Sublimat, welches Odling annimmt. Uebersteigt sie dagegen eine Atmosphäre, so kann sich das Goldblättchen in einem solchen Gemenge nicht amalgamiren und in Folge dessen auch nicht die Gegenwart von Quecksilberdämpfen beweisen. Aus des Vf's. Versuchen folgt, dass ein Goldblatt bei 440° selbst bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke sich in Quecksilberdämpfen nicht amalgamirt, also würde es dies noch weniger unter den genannten Bedingungen können.

3. *Der Calomel unterliegt gleichwohl bei 440° einer beginnenden Dissociation.* Vf. erhitzte Calomel in einem Platinrohre auf 440° und tauchte in den Dampfraum ein U-förmiges Rohr aus vergoldetem Silber, durch welches er einen Strom kaltes Wasser fliessen liess. Unter diesen Bedingungen wird das Condensationsproduct auf gewöhnlicher Temperatur erhalten und kann sich in Folge dessen nicht weiter verändern. Die Röhre, welche nur wenige Secunden in dem Quecksilberdampfe verweilte, bedeckte sich stets mit einem grauen Ueberzuge. Derselbe bestand aus Quecksilber, welches in dem Calomelpulver so fein vertheilt war, dass es das Gold nicht angreifen konnte. Wenn man die Röhre oder ein Goldblech mit dem Pulver und etwas Wasser rieb, so erhielt man sogleich eine deutliche Amalgamation. Da aber dieser Niederschlag hauptsächlich aus Calomel besteht, selbst dann, wenn man die Erhitzung auf 440° sehr lange fortsetzt, so ist man immer noch nicht berechtigt, die Annahme von Odling gelten zu lassen, nach welcher eine vollständige Spaltung des Chlorürs in Quecksilber und Chlorid Statt finden soll. (C. r. 83. 330.)

3. Anorganische Chemie.

D. Gernez, Ueber die Umstände, welche die *Entstehung des prismatischen und oktaëdrischen Schwefels bewirken.* (C. r. 83. 217.)

A. Ditte, Einwirkung der *Wasserstoffsäuren auf tellurige Säure.* Das Tellurigsäureanhydrid wird entweder als weisses unkrystallinisches Pulver (durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure) oder in Form schöner durchsichtiger glänzender Krystalle (durch Auflösen des erwähnten Pulvers in heisser verdünnter Salpetersäure und Abkühlen) erhalten. In beiden Zuständen verhält es sich den Wasserstoffsäuren gegenüber gleich.

I. *Tellurige Säure und Chlorwasserstoff.* — Das Anhydrid absorbirt Chlorwasserstoffgas unter Entwickelung von Wärme, weshalb man abkühlen muss (zuletzt auf —10°). Dabei verwandelt es sich bald in eine hellbraune Substanz und giebt zuletzt eine Verbindung von der Formel $2TeO_2,3HCl$. Eine geringe Temperaturerhöhung zerstört diese Verbindung unter Entwickelung von Salzsäure, wobei eine andere Verbindung von der Formel TeO_2,HCl zurückbleibt. Wird diese letztere erwärmt, so entwickelt sich kein Chlorwasserstoff und bis 90° tritt keine weitere Veränderung ein; von hier ab aber wird Wasser abgeschieden. Bei 110° schmilzt die Substanz, ohne ihre Farbe zu ändern und geht in eine durchsichtige

Flüssigkeit über. Zugleich vermehrt sich die Wasserabscheidung u. nimmt mit steigender Temperatur immer zu. Setzt man die Erwärmung bis 300° fort, so wird die geschmolzene Substanz unter fortdauernder Wasserdampfentwickelung immer dunkler und zuletzt bleibt ein Oxychlorür von der Formel TeOCl zurück, welches nach der Gleichung $TeO_2,HCl = TeOCl + HO$ entsteht. Dasselbe schmilzt zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, welche beim Sieden orangerothe bromähnliche Dämpfe ausstösst; letztere setzen sich als ein weisses krystallinisches Sublimat an den Gefässwänden ab, und wenn man die Erwärmung bis etwa 400° steigert, so bleibt als Rückstand eine sehr schwer flüchtige geschmolzene Masse zurück. Die Krystalle werden durch Wasser sogleich unter Abscheidung eines weissen Niederschlages von telluriger Säure zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $TeCl_2$. Der wenig flüchtige Rückstand besteht aus telluriger Säure, welche sich in verdünnter Salpetersäure leicht auflösen lässt. Das Oxychlorid zerzetzt sich also beim Erhitzen nach der Gleichung $2(TeOCl) = TeCl_2 + TeO_2$. Diese Untersuchungen ergeben, dass sich die Verbindung TeO_2,HCl nicht wie die entsprechende Selenverbindung SeO_2,HCl verhält; anstatt sich einfach wie diese in ihre beiden constituirenden Elementargruppen zu zersetzen, giebt sie erst Wasser und dann Oxychlorid, welches dann die beschriebene weitergehende Zersetzung erleidet. Was die erstgenannte Verbindung, $2TeO_2,3HCl$, betrifft, so scheint sie keinen weiteren Antheil von HCl aufnehmen zu können: es ist dem Vf. nicht gelungen, eine der Selenverbindung, $SeO_2,2HCl$, entsprechende Tellurverbindung darzustellen. (C. r. **83**. 336.)

II. *Tellurige Säure und Bromwasserstoff.* Die tellurige Säure absorbirt in der Kälte Bromwasserstoff; sie färbt sich damit braunroth und erwärmt sich so stark, dass man das Gefäss durch Wasser abkühlen muss, damit die entstandene Verbindung sich nicht wieder theilweise zersetze. Die Absorption ist, wenn man bei 15° arbeitet, Anfangs sehr energisch, hört aber bald auf. Die tellurige Säure hat sich dann in dunkelbraune zusammengeballte Schuppen verwandelt, und die Menge Bromwasserstoff, welche bis dahin absorbirt wurde, ist etwas grösser als 1 Aeq. Wenn man jetzt abkühlt, so wird von Neuem Gas absorbirt u. zwar um so mehr, je tiefer die Temperatur ist: bei —14° gehen die Schuppen in eine fast schwarze Masse über, welche aus kleinen jodähnlichen Krystallen besteht und welche von dem Bromwasserstoffe nur schwer durchdrungen wird. Diese Masse ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $2TeO_2,3HBr$. Sie ist bei 14° beständig, zersetzt sich aber in höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff; die Dissociationsspannung steigt rasch, so dass es unmöglich ist, die Verbindung über 0° darzustellen; bald hört die Gasentwickelung auf, und wenn man auf 40° erwärmt, so bleibt eine Verbindung von der Formel TeO_2,HBr. Diese kann bis 60° erwärmt werden, ohne sich zu verändern. Bei 70° aber beginnt sie sich zu zersetzen, nicht wie die vorhergehende, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, sondern indem Wassertropfen entstehen, die sich im oberen Theile des Gefässes condensiren. Allmälig nimmt die Menge der letzteren zu und gleichzeitig tritt etwas freies Brom auf, durch welches das Wasser bräunlich gefärbt wird. Erhitzt man auf 300°, so entwickelt sich das Wasser sehr rasch, u wenn dasselbe ganz ausgetrieben ist, so bleibt eine weisse od. schwach gelblich gefärbte Substanz zurück, welche aus Telluroxybromür, TeOBr, besteht. Dieses schmilzt zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, welche fast schwarze Dämpfe ausstösst und beim Erkalten zu langen braunen Nadeln erstarrt. Die Dämpfe condensiren sich auf den kälteren Theilen der Röhre in kleinen, durch etwas Brom gelblich gefärbten Krystallen, und am Boden bleibt eine feste blätterige, bei Rothglühhitze sehr wenig flüchtige, in Wasser unlösliche, aber in Wasser lösliche Masse zurück, welches geschmolzene tellurige Säure ist. Was jene Krystalle betrifft, die von Wasser unter Entstehung eines in verdünnten Säuren löslichen weissen Niederschlages zersetzt werden, so bestehen dieselben aus Tellurdibromür, $TeBr_2$, welches durch die Spaltung des Oxybromürs entsteht: $2TeOBr = TeBr_2 + TeO_2$. — Die Verbindungen, welche die tellurige Säure mit Bromwasserstoffsäure bildet, sind analog denen der Chlorwasserstoffsäure. Wie letztere zersetzen sie sich unter dem Einflusse der Wärme in ganz verschiedener Weise als die entsprechenden Verbindungen der selenigen Säure.

III. *Tellurige Säure und Fluorwasserstoff.* Trockner Fluorwasserstoff wird unter Wärmeentwickelung durch tellurige Säure absorbirt. Vf. beschränkt sich vorläufig auf die Mittheilung dieses Factums.

IV. *Tellurige Säure und Jodwasserstoff.* Beide zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung; bei —15° aber wird der Jodwasserstoff absorbirt, die tellurige Säure ballt sich zusammen und hierdurch verlangsamt sich die Absorption. Bis jetzt ist es nicht gelungen, 1 Aeq. Jodwasserstoff in dieser Weise zu fixiren. Die absorbirte Gasmenge war immer etwas geringer und das erhaltene Product sehr unbeständig. (C. r. **83**. 446.)

Arm. Gautier, Ueber die *Zersetzung der alkalischen Dicarbonate* durch Wärme u. im Vacuum. (C. r. **83**. 275.)

4. Organische Chemie.

E. Neison, Ueber *sebacinsaures Kobalt.* (Journ. Chem. Soc. **29.** 325; C.-Bl. 1876. 341.)

H. B. Hill, Ueber die *Aether der Harnsäure.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1090.)

F. Krafft und **P. Chappuis,** Untersuchungen über *Säuren der Fettreihe.* Die Ameisensäure zerfällt nach Angaben von Clöez bei Einwirkung von Chlor völlig in Kohlensäure u. Salzsäure. In gleicher Weise wird die homologe Essigsäure durch Chlor in Kohlensäure und Perchlormethan gespalten. Erhitzt man nämlich Trichloressigsäure mit Dreifachchlorjod auf etwa 200°, so entweichen beim Oeffnen des Rohres Kohlensäure und Salzsäure, und nach dem Behandeln des rückständigen Röhreninhaltes mit verdünnter Natronlauge bleibt reines Perchlormethan zurück. Ein analoges Verhalten zeigt auch die Propionsäure, welche neben Kohlensäure und Salzsäure unter gleichen Bedingungen Perchloräthan liefert. Perchlormethan war hier nicht nachzuweisen. Aus der Isobuttersäure entsteht c. p. neben etwas Perchlormethan und Perchloräthan ein Körper, welcher bei 268—270° siedet und dabei die für das Perchlorpropan charakteristischen Zersetzungserscheinungen zeigt. Unterwirft man dies Product der bereits früher angegebenen Behandlung, so kann man das Perchlorpropan leicht rein erhalten. Säuren von der Zusammensetzung der Heptylsäure u. Suberinsäure stehen zum Hexan in ähnlichen Beziehungen, wie die Benzoësäure und Phtalsäure zum Benzol. Auf indirectem Wege, nach vorangegangener Abspaltung von Hexan (z. B. durch Behandlung mit Barythydrat), kann man aus allen derartigen Körpern nach dem oben Mitgetheilten zweifelsohne Perchlorbenzol erhalten. Die zuletzt erwähnten Versuche lassen es indessen nicht unmöglich erscheinen, dasselbe auch in einer Operation durch Perchlorirung aus solchen Fettsubstanzen zu gewinnen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1087.)

J. Murdoch und **O. Doebner,** Ueber *Hydurilsäure.* Diese Säure bildet sich mit Leichtigkeit sowohl aus Alloxantin wie auch aus Alloxan, und zwar ist erstere Darstellungsweise die einfachste. Lufttrocknes Alloxantin wird im geschlossenen Rohre 3—4 Stunden lang auf 170° erhitzt, wobei Kohlensäure, Kohlenoxyd und das Ammoniaksalz der Hydurilsäure unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure entstehen. Die Reaction ist folgende:

$$2(C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + 4NH_3 + C_2H_2O_4 + 2CO + 4CO_2.$$

Krystallisirtes Alloxan liefert bei 170° dieselben Zersetzungsproducte:

$$6C_4H_2N_2O_4 + 10H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 10CO_2 + 4CO + 8NH_3.$$

(Ber. Chem. Ges. **9.** 1102.)

H. E. Armstrong und **G. Harrow,** Ueber die *Einwirkung des schwefligsauren Kaliums auf die Haloidderivate des Phenols.* (Journ. Chem. Soc. **29.** 474; C.-Bl. 1876. 84.)

H. E. Armstrong und **G. Harrow,** Ueber die Einwirkung von *Salpetersäure auf Tribromphenol.* (Journ. Chem. Soc. **29.** 477; C.-Bl. 1876. 84.)

O. Emmerling und **A. Oppenheim,** Ueber die *Einwirkung der Salpetersäure und der Halogene auf die Oxyuvitinsäure.* Verdünnte Salpetersäure bildet mit Oxyuvitinsäure dieselbe Hydroxybenzoësäure, welche andere Oxydationsmittel mit derselben erzeugen (S. 341). Auch conc. Salpetersäure liefert diese Substanz gemengt mit einem Nitroproducte, das sich durch seine weiche halbflüssige Beschaffenheit der Untersuchung entzog. Rauchende Salpetersäure, zumal wenn sie mit Schwefelsäure gemengt wird, verwandelt die Oxyuvitinsäure in Trinitrokresol, welches durch Eintragen in Wasser, Auflösen der ausgeschiedenen Masse in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fächerförmig verbundene platte Krystallnadeln vom Schmelzp. 106°. Sein orangerothes Kaliumsalz ist weit löslicher als das Pikrat. Diese Eigenschaft und der Schmelzpunkt zeigen nahe Uebereinstimmung mit den von Liebermann und van Dorp angegebenen Eigenschaften des Trinitrokresols aus Nitrococcussäure (Schmp. 104°), ohne dass Identität mit demselben behauptet werden soll. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1094.)

O. Emmerling und **A. Oppenheim,** *Oxydation des Acetessigäthers.* Bleibt bei vorsichtiger Oxydation das Molekül des Acetessigäthers erhalten, so müssen sich interessante neue Säuren als Resultat ergeben. Eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 100) ward bei gelinder Temperatur durch den Aether (der dabei gelöst wird) entfärbt. Die vom Manganoxyd getrennte eingeengte Lösung liess durch die gewöhnlichen Reactionen Essigsäure erkennen. Chlorcalcium erzeugte einen reichlichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der durch Analyse als reines Oxalat erkannt wurde. Die Oxydation bewirkt also eine Trennung des Moleküls nach:

$$CH_3.CO—CH_2.COOC_2H_5 + 3O + 3KOH = CH_3.COOK + KO—(C_2O_2)—OK + 2H_2O + C_2H_5OH.$$

Selbst als Nebenreaction liess sich die Bildung einer anderen Säure als Essigsäure u. Oxalsäure nicht nachweisen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1098.)

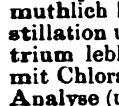
O. Emmerling und **A. Oppenheim,** Ueber einen neuen *Aether der Acetessigsäure* und über *Oxyuvitinsäurebildung.* Obgleich Natriumäthylat für die Bildung der Oxyuvitinsäure wendig von Oppenheim und Precht (S. 354) dargethan und dasselbe als Natrium-

träger erkannt worden ist, welches einem Molekül Natriumacetessigäther ein zweites Mol. Natrium zuführt, nachdem das erste durch Chloroform daraus entfernt worden ist, so blieb doch noch der directe Beweis dafür zu liefern übrig, dass das Aethyl selbst bei der Oxyuvitinsäurebildung nicht verwendet wird.

Um diesen Beweis zu führen, nahmen die Vff. zunächst Essigäther anderer Reihen in Untersuchung. Essigsaures Methyl, essigsaures Isobutyl u. essigsaures Amyl mit Natrium und Chloroform behandelt lieferten den Vffn. sämmtlich Oxyuvitinsäure und nicht höhere Homologe derselben, wie es hätte Statt finden müssen, wenn das Radical des Alkoholates, welches bei der Reaction entsteht, in die Synthese der Säure eintritt. Dennoch konnte diesem Beweise ein Einwurf gemacht werden. Dass bei der Einwirkung des Natriums auf Essigäther kein Wasserstoff frei wird, ist nämlich dadurch erklärt worden, dass eine Acetylgruppe in Oxäthyl verwandelt wird. Somit hätte auch bei der eben beschriebenen Synthese Natriumalkoholat anwesend sein können. Da die Aethylgruppe des Acetessigäthers nicht so leicht in den Verdacht gerathen kann, bei der Synthese der Oxyuvitinsäure mitzuwirken, wurde nunmehr reiner Acetessigäther mit Natrium behandelt, dann mit Natriumamylat u. mit Chloroform versetzt und erhitzt. Das Reactionsproduct mit Natron verseift und mit Salzsäure gefällt erwies sich nach weiterer Reinigung wiederum als Oxyuvitinsäure. Auch der letzte Zweifel ward endlich durch folgende Versuche beseitigt.

Es ward das bisher noch nicht beschriebene *acetessigsaure Isobutyl* aus essigsaurem Isobutyl in ähnlicher Weise dargestellt, wie es früher für acetessigsaures Aethyl mitgetheilt worden ist. Dasselbe ist eine wasserhelle, schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,979 bei 0°, 0,932 bei 23°. Der Siedep. liegt zwischen 202 und 206°, vermuthlich bei 203°, und lässt sich deshalb nicht völlig genau bestimmen, weil bei jeder Destillation unter Bildung von Dehydracetsäure Zersetzung eintritt. Dieser Aether löst Natrium lebhaft auf. Das Einwirkungsproduct ward mit Natriumisobutylat, C_4H_9ONa, und mit Chloral gemengt. Das Product in angegebener Weise behandelt, erwies sich durch Analyse (und Reactionen) als völlig reine Oxyuvitinsäure. Unmöglich also, dass das Alkoholradical (Isobutyl oder Aethyl) bei der Oxyuvitinsäurebildung eine Rolle spielt. Auch für die Dehydracetsäurebildung ist beiläufig durch diese Versuche derselbe Beweis geliefert. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1096.)

A. Oppenheim und **H. Precht**, Ueber *Derivate und Constitution der Dehydracetsäure*. Dehydracetchlorid, Aethyläther, Dehydracetanilid, Monochlor- und Monobromdehydracetsäure. Die Constitution der Säure scheint



zu sein, welche Formel folgenden bis jetzt über die Säure gewonnenen Thatsachen entspricht: 1. ihrer Monobasicität, 2. dem Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen, 3. ihrer gesättigten Natur, 4. ihrem leichten Zerfallen in Aceton und Essigsäure bei Einwirkung von Alkalien. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1099.)

A. Oppenheim und **H. Precht**, *Einwirkung von Anilin auf Acetessigäther*. Hierbei entsteht nicht, wie die Vff. erwarteten, ein Anilid, sondern Diphenylharnstoff. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1098.)

Ch. Lauth, Ueber eine *neue Classe von Farbstoffen*. Solche hat Vf. aus aromatischen Diaminen erhalten, welche man durch Reduction der Nitroderivate acetylirter organischer Basen gewinnt. Indem man z. B. vom Anilin ausgeht, so erzeugt man zuerst Acetanilid, dann Nitracetanilid u. hieraus Nitranilin; endlich reducirt man das letztere entweder durch Eisen und Essigsäure oder durch Zinn und Salzsäure. Im ersteren Falle muss man nach Beendigung der Reaction einen Ueberschuss von Kalk hinzufügen und destilliren u. erhält so das β Phenylendiamin, welches man durch Rectification reinigt. Im zweiten Falle erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher man das Zinn durch Zink entfernt. Dieses Gemenge kann dann direct zur Darstellung des Farbstoffes dienen. Die verschiedenen isomeren Diamine (bekanntlich existiren drei Phenylendiamine) sind schon seit langer Zeit behufs Darstellung von Farbstoffen bearbeitet worden. Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Phenylendiamin erhaltene Anilinbraun ist aber das einzige interessante Product, welches man bis jetzt auf diesem Wege erhalten hat. Man kommt zu anderen Resultaten, wenn man in das β-Phenylendiamin ein neues Element, Schwefel, einführt. Das Thio-β-Phenylendiamin wird erhalten, wenn man das Diamin mit seinem gleichen Gewichte Schwefel auf 150—180° erhitzt; hierbei tritt reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Nach Beendigung der Reaction nimmt man das Product mit verdünnter warmer Salzsäure auf und filtrirt, um den überschüssigen Schwefel zu entfernen. Die so erhaltene Flüssigkeit giebt mit Oxydationsmitteln prachtvoll blauviolet gefärbte Producte. Es ist vielleicht vortheilhafter und in vielen Fällen leichter, die Schwefelung und die Oxydation durch eine Operation auszuführen; zu diesem Zwecke sättigt man die salzsaure Lösung des Phenylendiamins (hierzu kann man unmittelbar die Lösung verwenden, welche man, wie oben beschrieben, durch Einwirkung von Zink erhält) mit Schwefelwasserstoff und setzt Eisenchlorid hinzu; der abgeschiedene Schwefel verbindet sich im status nascendi mit der Base und, indem man

noch mehr von dem Oxydationsmittel hinzufügt, entwickelt sich der Farbstoff und schlägt sich schliesslich nieder; man filtrirt, wäscht aus, nimmt mit siedendem Wasser auf u. lässt erkalten. Hiernach scheidet sich die Verbindung in prachtvollen Krystallen ab. Vf. arbeitete mit folgenden Mengen: 20 Grm. Phenylendiaminchlorhydrat, 4000 C.-C. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, 20 Grm. Salzsäure und 500 C.-C. 10proc. Eisenchloridlösung. Das neue Violet giebt sehr reine, weit blauere Nuancen als Violet de Paris. Im trocknen Zustande erscheint es dunkelgrün. Man kann es leicht in seideglänzenden Schuppen oder Nadeln erhalten, welche in einander gefilzt erscheinen. Es ist in reinem Wasser sehr leicht löslich, aber die geringste Spur einer fremden Substanz modificirt seine Löslichkeit; die alkoholische Lösung ist röther als die wässerige und besitzt Dichroismus; die Lösung in alkoholischem Natron erscheint prachtvoll fuchsinroth. Natron zur Lösung des Violet hinzugefügt, erzeugt einen braunen Niederschlag, welcher wahrscheinlich die Base des neuen Farbstoffes ist; Ammoniak giebt eine violette Fällung; Essigsäure, Salzsäure etc. schlagen die Lösung gleichfalls nieder, doch löst sich der Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels. Die essigsaure Lösung ist violet. Die Lösung in Mineralsäuren ist rein blau und wird durch Wasser gefällt. Metallsalze geben violette Niederschläge, welche sich wieder lösen, wenn das Salz durch Auswaschen entfernt wird; Chlorzink erzeugt einen sehr voluminösen amaranthrothen Niederschlag; Chlornatrium scheidet das Violet aus seinen Lösungen ab und verwandelt es zugleich in eine neue, in Wasser unlösliche violette Substanz. Wenn man diese Operation mehrmals wiederholt, so wird die Umwandlung vollständig und der lösliche Farbstoff verschwindet ganz; durch Sieden mit Salzwasser erhält man die gleiche Reaction. Tannin giebt mit dem Violet eine in Wasser unlösliche Verbindung. Reducirende Agentien entfärben die Lösungen des neuen Körpers vollständig; dies geschieht z. B. durch ein wenige Minuten lang fortgesetztes Erhitzen mit Zinkstaub, doch wird die ursprüngliche Farbe durch Berührung mit Luft wieder hergestellt. Oxydirende Agentien zerstören den Farbstoff rasch.

Die neue Substanz ist fähig, durch Substitution andere farbige Derivate zu geben. Mit Anilin erhitzt giebt sie ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Blau; mit Aldehyd, Methyljodür etc. behandelt verwandelt sie sich in verschiedene, mehr und mehr nach Grün übergehende Blau von grosser Reinheit, welche in Wasser löslich sind und sich unmittelbar auf die Gewebsfaser fixiren lassen; diese Eigenschaft ist von Interesse, denn bekanntlich verlangt das Färben mit gewöhnlichem Anilinblau besondere Vorsichtsmaassregeln. Geht man nicht von dem β-Phenylendiamin, sondern von dem Pseudotoluidin aus, so erhält man ein viel rötheres Violet. Es ist wahrscheinlich, dass andere organische Basen unter denselben Bedingungen ebenfalls Farbstoffe geben und dass die hier beschriebene Reaction überhaupt allgemein ist. (C. r. **82**. 1441.)

M. Schmoeger, Ueber *Isoäpfels.* Es lässt sich annehmen, dass, wenn es gelingt, ein Wasserstoffatom in Isobernsteins. durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, man eine Aepfelsäure bekommt, welche der gewöhnlichen Aepfelsäure isomer ist und zu dieser wahrscheinlich in demselben Verhältnisse steht, wie die Isobernsteinsäure zur gewöhnlichen Bernsteinsäure. Das ganze Verhalten der Isobernsteinsäure, vor Allem ihr Zerfallen beim Erhitzen in Propionsäure und Kohlensäure ist Grund, sie als carboxylirte Propionsäure aufzufassen. Die ihr entsprechende Oxysäure würde demnach eine carboxylirte Gährungsmilchsäure sein. Eine also anzusehende Aepfelsäure war bis jetzt noch nicht bekannt.

Auf Veranlassung von Kolbe beschäftigte sich Vf. mit Untersuchungen über Isobernsteinsäure und, durch obige Betrachtungen veranlasst, versuchte er durch Bromirung der Isobernsteinsäure und Ersetzen des eingetretenen Atoms Br durch OH die Isoäpfelsäure zu erhalten. Der Erfolg hat diese Vermuthungen bestätigt. Die Isobernsteinsäure wurde aus Cyanpropionsäure dargestellt und genügend gereinigt. Dann wurde sie durch Erhitzen mit Brom und Wasser in Monobromisobernsteinsäure umgewandelt, was leicht von Statten ging. Endlich behandelte man letztere mit Silberoxyd und erhielt eine Säure, deren Bleisalz die Zusammensetzung des äpfelsauren Bleis, $C_4H_4PbO_5$, besass. Die daraus abgeschiedene reine Säure ergab bei der Analyse $C_4H_6O_5$. Sie erwies sich als die erwartete Isoäpfelsäure. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ihre Krystallform scheint monoklin zu sein. Im Luftbade beginnt sie schon bei etwa 100° zu schmelzen und sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. Im Exsiccator (über Chlorcalcium) fängt sie an sauer zu riechen. Was ihre Salze anbelangt, so gelang es nicht, ein solches krystallisirt zu erhalten; meist bekam man eine glasige amorphe Masse. Die Eigenschaften des neutralen Kalksalzes können als leichtes Unterscheidungsmerkmal von der Isobernsteinsäure dienen. Versetzt man eine conc. Lösung von Isobernsteinsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak und erwärmt, bis das überschüssige Ammoniak entwichen ist, so fällt das in Wasser schwer lösliche Kalksalz der Isobernsteinsäure schön krystallinisch heraus. Die Isoäpfelsäure zeigt dies Verhalten nicht. Endlich untersuchte Vf. noch die beim Erhitzen der Säure sich bildenden Zersetzungsproducte. Wenn sich die Isoäpfelsäure der Isobernsteinsäure analog verhält, so muss sie sich in Milchsäure und Kohlensäure spalten. Um dies zu entscheiden, erhitzte er die Säure in einem Kölbchen im Oelbade bis auf 160°. Das sich bildende Gas

wurde in Kalkwasser geleitet. Es entwickelt sich lebhaft Kohlensäure, so dass der niederfallende kohlensaure Kalk sich als doppelt kohlensaurer Kalk wieder löst und beim Erwärmen oder auf Zusatz von mehr Kalkwasser wieder herausfällt. Es wurde so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Der schmierige Rückstand wurde mit kohlensaurem Zinke gekocht, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystallform des sich ausscheidenden Zinksalzes ist vollständig identisch mit der des charakteristisch krystallisirenden gährungsmilchsauren Zinkes. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz die des milchsauren Zinkes. Die normale Aepfelsäure bildet beim Erhitzen bekanntlich Fumarsäure und Maleinsäure, und es dürfte also wohl kaum noch zu bezweifeln sein, dass die von dem Vf. erhaltene Säure eine der gewöhnlichen Aepfelsäure isomere, der Isobernsteinsäure analoge Säure ist. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 77.)

H. Wichelhaus, Ueber die *Synthese des Indigblaus*. Vf. hat die Versuche von Engler und Emmerling (1870, 805) wiederholt, dieselben aber nicht bestätigt gefunden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1106.)

F. Krafft u. **F. Becker**, Ueber das *Zerfallen des Naphtalintetrachlorids*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1088.)

P. Miquel, Ueber *Benzylnaphtyl*. Vf. hat diesen von Frotté entdeckten Körper näher untersucht. Der nach der Zincke'schen Methode aus Benzylchlorid, Naphtalin und Zinkstaub bereitete Kohlenwasserstoff $C_{10}H_7—CH_2—C_6H_5$ krystallisirt in schönen, klinorrhombischen Prismen, welche bei 58,6° schmelzen und gegen 320—330° sieden; ihre Dichte ist 1,166. In Alkohol ist der Kohlenwasserstoff wenig löslich, wird dagegen von Aether, Schwefelkohlenstoff etc. mit Leichtigkeit aufgenommen. Mit Chlor behandelt, giebt er umkrystallisirbare Producte. Das Monobrombenzylnaphthyl ist syrupartig, die höher bromirten Derivate bilden körnige Massen. Salpetersäure verwandelt ihn in ein Trinitroproduct, $C_{17}H_{11}(NO_2)_2$. Der Kohlenwasserstoff löst sich bei 130° in einer Mischung von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf. Die entstehende Sulphosäure, $C_{17}H_{12}.SO_3H$, ist unkrystallisirbar; ihr Bleisalz ist gummiartig, das Ammoniumsalz zerfliesslich. Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die von Wasser sehr leicht aufgenommen werden. Das Benzylnaphtyl vereinigt sich mit Pikrinsäure zu $C_{17}H_{14} + C_6H_3(NO_2)_3O$, eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. (Bull Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 2; Ber. Chem. Ges. **9**. 1034.)

G. H. Beckett und **C. R. A. Wright**, Ueber *Narcotin*, *Cotarnin* und *Hydrocotarnin*. 3. Thl. Einw. von kaustischem Kali auf Opiansäure; Einw. von heissem Natronkalk auf hemipinsaures Natrium; Einw. von schmelzendem kaustischen Kali auf Hemipinsäure; Einw. von heissem Natronkalk auf opians. Natrium (Oxydation von Methylvanillin; Einw. von Salzsäure auf Methylvanillin); Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Hermipinsäure; Zersetzung von Methylnorhemipinsäure; Einw. von Chlorwasserstoff auf Hemipinsäure; Einw. von kaustischem Kali auf Meconin. — 4. Thl. Isolirung des Oxynarcotins; Einw. oxydirender Körper auf Oxynarcotin und Narceïn; Einw. von Kali auf Narceïn. (Journ. Chem. Soc. **29**. 281. 461; C.-Bl. 1876. 131. 149. 356.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Pasteur, Ueber die vermeintliche *Wirkung des Hopfens als Ferment*. Sacc hat vor Kurzem (S. 40) Mittheilung über die Brodbäckerei in Amerika gemacht, wo man statt des Sauerteiges Hopfendecoct anwende; letzteres soll die Gährung bewirken. Das Auffallende dieser Mittheilung veranlasste den Vf. hierauf bezügliche Versuche anzustellen. Man bereitete aus zwei gleichen Mengen Mehl (je 25 Kgr.) Teig, benutzte aber bei dem einen nur warmes Wasser und bei dem anderen eine Hopfenabkochung, welche genau nach Sacc's Angabe bereitet war. Beide Teige wurden dann in cylindrische Gläser gebracht und einer Temperatur von 25° ausgesetzt. 12 Stunden nachher hatte sich der Teig ohne Hopfen um ½ Cmtr. erhoben, während der mit Hopfen sein Volum noch nicht wahrnehmbar verändert hatte. Erst nach weiteren 10 Stunden begann auch dieser zu steigen. Mikroskopische Organismen wurden nach dem Aufgehen bei beiden bemerkt, und zwar wurden diese immer zahlreicher, je mehr der Teig stieg. Nach 36 Stunden hatten beide das gleiche Volumen. Bierhefe fand sich nur beiläufig; meist entwickelten sich nur kleine fadenförmige, bewegliche oder unbewegliche Organismen von 1—2 Tausendstel Millimtr. Durchmesser. Man bereitete nun aus dem Teige Brode. Die mit Hopfen bereiteten Teige besassen einen etwas bitterlichen Geschmack und wurden deshalb von manchen Personen vorgezogen, von anderen dagegen nicht. Vf. stellte ferner Versuche an, zu denen er Teig von der früheren Bereitung als Sauerteig benutzte. Alles ging hier wie vorher beschrieben von Statten mit dem einzigen Unterschiede, dass die Gährung schneller verlief, weil schon von Anfang an zahlreiche Organismen dem Teige einverleibt waren. Hieraus geht hervor, dass, im Widerspruch mit der Ansicht von Sacc, der Hopfen keinen Einfluss auf die Gährung des Teiges ausübt. Die Hauptwirkung desselben besteht darin, dass er dem Brode eine eigenthümliche Bitterkeit verleiht, welche für manche Personen angenehm sein mag. (C. r. **83**. 107.)

Pasteur und **J. Joubert**, Ueber die *Gährung des Harns*. Der menschliche Harn ist im normalen Zustande sauer, wird aber nach einigen Tagen alkalisch in Folge der Bildung von kohlensaurem Ammoniak und Harnstoff. Diese Umwandlung ist seit langer Zeit als die Folge einer eigenthümlichen Art von Gährung betrachtet worden. Dumas sagt: „Die Harnstoffgährung spielt jedenfalls eine grosse Rolle bei den Erscheinungen, an welchen das vegetabilische und animalische Leben wechselseitig Antheil nehmen. Indem der Stickstoff des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak übergeht, wird er für die Ernährung von Pflanzen geeignet." Verschiedene Erklärungsversuche sind hierüber angestellt worden, bis in neuester Zeit Musculus Mittheilungen über ein von ihm aufgefundenes Ferment gebracht hat, welches er als die Ursache der Umwandlung des Harns in kohlens. Ammoniak ansieht. Derselbe sagt: „Man muss daher, der älteren Ansicht entsprechend, annehmen, dass der Blasenschleim selbst als Ferment wirkt. . . . Man sieht, dass das Ferment des Harnstoffs keine der Eigenschaften besitzt, welche die organisirten Fermente charakterisiren. Es besitzt im Gegentheil viel Aehnlichkeit mit den löslichen Fermenten, wie Diastase, Speichel und Pankreas." (S. 248.) Die Verff. haben dies durch neue Versuche bestätigt gefunden. Dagegen halten sie die von Musculus daraus gezogenen Schlussfolgerungen für irrthümlich. Denn immer, wenn Harn oder Harnstoff ammoniakalisch wird, findet sich darin ein mikroskopischer Organismus, welcher der Keim dieses Fermentes ist, und normaler Harn, welcher diesen Keim nicht enthält, bewahrt seine saure Reaction in Berührung mit der Luft unverändert. Das lösliche Ferment von Musculus ist also das Product des organischen Harnstofffermentes etc. (C. r. **83**. 5.)

Berthelot, Beobachtungen über die vorstehende Mittheilung von Pasteur und über die *Theorie der Gährung*. Verf. erinnert daran, dass er schon im J. 1860 ähnliche Mittheilungen über die Bildung und die Wirkung des Glykosefermentes gemacht habe, eines Fermentes, welches durch die Bierhefe secernirt wird und die Hydratation und Spaltung des Rohrzuckers bewirkt. (C. r. **83**. 8.)

J. Möller, Ueber die *Entstehung des Acaciengummi*. (N. Rep. Pharm. **25**. 321.)

A. Mercadante, Ueber die *Abwesenheit des Leucins unter den Producten bei der Keimung der Gramineen*. Verf. hat während der verschiedenen Phasen des Keimungsprocesses der Gramineen kein Leucin auffinden können. Er glaubt daraus schliessen zu dürfen, dass die Eiweisssubstanz von Leguminosensamen, welche beim Keimen Leucin entstehen lassen, von derjenigen der Gramineen chemisch verschieden sei. (Gazz. Chim. **6**. 100.)

Bernard, Kritische Untersuchung über die *Bildung des Zuckers im thierischen Organismus*. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 367; C.-Bl. 1876. 230.)

Al. Schmidt, Bemerkung zu Gautier's *Fibringerinnungsversuch*. Gautier giebt an, dass der im Vacuum erhaltene Rückstand von Blut, dessen Gerinnung durch Zusatz von Kochsalzlösung behindert worden, bis 100° erhitzt werden könne, ohne seine Löslichkeit zu verlieren, und dass die Lösung, hinreichend verdünnt, wieder gerinnt. Dass die Fibringeneratoren im trockenen Zustande durch eine Temperatur von 100° nicht wesentlich verändert werden, ist nicht weiter auffallend; dieselbe Erfahrung macht man bekanntlich ja auch mit dem Albumin. Es fragt sich nur, ob die Gautier'sche Beobachtung einen Schluss gestattet gegen die Auffassung der Fibringerinnung als eines fermentativen Vorganges. Dies ist offenbar nicht ohne Weiteres zulässig gegenüber der Angabe von Hüfner, dass ein anderes thierisches Ferment, das *Pankreasferment*, eine Temperatur von 100° ohne Veränderung aushält. Zur Bestätigung dieser Angabe mögen die nachfolgenden Versuche dienen, welche der Verf. in Gemeinschaft mit E. Salkowski angestellt hat: 1. Pepsin (französisches, von Merk in Darmstadt bezogen), trocknes, mit Amylum gemischtes Pulver, wurde eine Stunde lang im Luftbade einer Temperatur von 110° ausgesetzt, dann mit verdünnter Salzsäure (0,25 p. c.) extrahirt und mit coagulirtem, salzarmem Eialbumin geprüft. Es ergab sich, dass die verdauende Wirksamkeit des Pepsins durch das Erhitzen durchaus keine Abnahme erlitten hatte. 2. Staubtrocknes Pankreasferment wirkte, nachdem es $^5/_4$ Stunden lang im Luftbade einer Temperatur von 107° ausgesetzt gewesen, auf Fibrin nicht schwächer als früher, ebenso nachdem es noch weitere 5 Stunden bei 98° erhitzt worden. Eine zweite Portion desselben pulverförmigen Fermentes erwies sich als vollkommen wirksam, nachdem sie in einem trockenen Reagensglase $^5/_4$ Stunden lang in kochendem Wasser, eine dritte als ebenso wirksam, nachdem sie $^5/_4$ Stunden, gleichfalls in einem trockenen Reagensglase, in einem Oelbade, in welchem die Temperatur zwischen 100—112° schwankte, versenkt gewesen. (Selbst Erhitzen bis 160° [$1^1/_2$ Stunde] hob, wie E. Salkowski bemerkt, die Wirksamkeit nicht auf; dagegen war eine bis 170° erhitzte Probe unwirksam.) Diesen Beobachtungen entsprechend zeigte sich denn auch, dass man das getrocknete und pulverisirte Alkoholcoagulum von Rinderblutserum anhaltend bis 110° erhitzen kann, ohne das darin enthaltene Fibrinferment zu zerstören. Das Wasserextract aus dem erhitzten Pulver wirkte nicht schwächer gerinnungserzeugend als das aus dem nicht erhitzten. (Med. C. Bl. **14**. 510.)

R. Buchheim, Ueber die *pharmakologische Gruppe des Piperins*. (N. Rep. Pharm **25**. 335.)

7. Analytische Chemie.

A. Houzeau, Ueber die *Bestimmung der Kohlensäure in Wässern* (Wasserleitungskanälen, Drainwässern, Quellen, Flüssen etc.). Die Methode besteht darin, dass man successive die freie und die gebundene Kohlensäure austreibt, durch 5 C.-C. einer conc. titrirten Natronlösung, welche $^1/_{1000}$ Zinkoxyd enthält, absorbiren lässt und die Kohlensäure dann volumetrisch bestimmt. Der Apparat besteht aus einem Kolben mit flachem Boden von 750 C.-C. Inhalt, geschlossen mit einem doppelt durchbohrten Kork, welcher zwei Gasleitungsröhren enthält. Die eine dieser Röhren ist S-förmig gekrümmt und dient zur Einführung einer nicht flüchtigen Säure (SO_3HO), welche bestimmt ist, die gebundene Kohlensäure, nachdem die freie verjagt ist, auszutreiben. Die andere Röhre leitet das kohlensaure Gas in einen Ballon von 210 C.-C. Inhalt, in welchem sich ein Theil der titrirten Natronlösung befindet. Der andere Theil ist in einer Will'schen Röhre, welche mit dem Ballon durch einen Kautschukpfropfen verbunden ist. Wenn die ganze freie Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben ist, und sich ungefähr 170 C.-C. Wasser in dem Ballon, der die titrirte Natronlösung enthält, condensirt haben, so giesst man den Inhalt dieses Ballons und der Will'schen Röhre in einen Fusscylinder von 200 C.-C., fügt eine überschüssige Lösung von neutralem Chlorbarium hinzu und ergänzt auf 200 C.-C. Das Bariumcarbonat schlägt sich rasch genug nieder, um nach einigen Minuten der Ruhe 50 C.-C. der klaren Flüssigkeit herauszuheben, und deren Titer maassanalytisch zu bestimmen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem jetzigen Titer entspricht der absorbirten Kohlensäure. Gewöhnlich nimmt Vf. zu solchen Bestimmungen $^1/_2$ Liter Wasser. Die gebundene Kohlensäure wird in derselben Weise nach Hinzufügung der Schwefelsäure ausgetrieben und bestimmt. (C. r. **83.** 388.)

A. Rajewsky, Zur Frage über die *quantitative Bestimmung des Hämoglobingehaltes im Blute.* Vf. verglich zuerst in grossen Reihen von Einzelbestimmungen die colorimetrische Methode der Hämoglobinbestimmung mit der Preyer'schen. Die Fehler der ersteren betragen nur 0,42 p. c.; die der letzteren 0,73 p. c. Ausserdem kamen aber bei der letzteren mitunter auch grobe Fehler und Täuschungen vor, da die Methode bei einer Reihe von Bestimmungen grosse Unsicherheit des Urtheils bewirkt. Die colorimetrische Methode hat den Nachtheil, dass man dabei stets frisches Hämoglobin zur Herstellung der Vergleichslösung braucht. Vf. suchte nach einem Ersatze für das Hämoglobin und fand ihn schliesslich in dem für histologische Zwecke so viel gebrauchten Pikrocarmin. Man vergleicht zuerst die Pikrocarminlösung mit Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalte und benutzt sie dann als Vergleichslösung. Die Resultate waren sehr befriedigend; so ergab sich bei einem Blute der Procentgehalt an Hämoglobin zu 15,68—15,31—15,75 p. c. — Die Einzelbeobachtungen stimmen sonach sehr gut mit einander überein. Die Lösung hält sich 4 Monate ganz unverändert, braucht also nur selten controlirt zu werden. — Vf. nahm dann weiter hin statt der Gefässe mit planparallelen Wänden hohle Prismen, die gegen einander verschoben werden konnten und dann Flüssigkeitsschichten von verschiedener Dicke repräsentirten. Er benutzte dieselben in eigenthümlicher Weise für die Preyer'sche Methode, worüber das Original zu vergleichen. Die Methode von Brozeit (Ueberführung in Hämatin und Ausschütteln mit Aether) fand Verf. einerseits zu umständlich, andererseits nicht hinreichend scharf. (Pflüger's Arch. **12.** 71; Med. C.-Bl. **14.** 584.)

R. Godeffroy, *Reagenz auf Alkaloide.* Mit der Untersuchung von Alkaloiden beschäftigt, fand Vf., dass auch Antimontrichlorid, $SbCl_3$, und Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, als Unterscheidungsreagentien für gewisse Alkaloide gebraucht werden können. Es entstehen nämlich in den salzsauren Lösungen von Aconitin, Atropin, Chinin, Cinchonin, Piperin, Strychnin und Veratrin mit Antimontrichlorid weisse oder gelbe Niederschläge, während dies bei Coffeïn und Morphin nicht der Fall ist. Ferner geben die salzsauren Lösungen von Aconitin, Piperin, Strychnin und Veratrin mit Eisenchlorid gelbe oder rothe Niederschläge, Atropin, Chinin, Cinchonin, Coffeïn und Morphin dagegen nicht. Verf. behält sich vor, die Zusammensetzung dieser Niederschläge zu untersuchen und ob die angeführten Reagentien sich auch zur Auffindung von Alkaloiden bei toxicologischen Untersuchungen als geeignet erweisen dürften. (Arch. Pharm. [3] **9.** 147.)

Ed. Puchot, Ueber das *Jod als Reagens auf Stärke.* Als Verf. eine Butterprobe, in welcher man eine Verfälschung mit Stärke argwöhnte, untersuchte, beobachtete er, dass die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction durch gewisse stickstoffhaltige organische Substanzen, z. B. durch Eiweiss, beeinträchtigt wird. Das Albumin der Molken verhält sich dem Hühnereiweiss in dieser Beziehung ganz gleich. Wenn man Jodstärke in Wasser suspendirt und Albumin hinzufügt, so verschwindet die Farbe. Setzt man zu einer Stärkelösung etwas Albumin und dann gesättigtes Jodwasser, so tritt keine Blaufärbung ein, wenigstens so lange man keinen Ueberschuss anwendet. Das Albumin wirkt wahrscheinlich dadurch, dass es sich des Jods bis zu einem gewissen Grade bemächtigt, was auch schon daraus hervorgeht, dass Jodwasser durch Eiweiss entfärbt wird. Diese Wirkung des

Eiweisses lässt sich auch zeigen, indem man Stärke in einem Mörser verreibt und dann tropfenweise Jod hinzusetzt. Jeder Tropfen bringt zuerst eine locale Färbung hervor, welche aber in dem Maasse, als sich der Tropfen weiter ausbreitet, verschwindet. (C. r. **83**. 225.)

F. Fischer, *Nachweis freier Mineralsäuren in Essig.* Verf. giebt eine Zusammenstellung älterer und neuerer Methoden, welche zu diesem Zwecke empfohlen worden sind. (Pol. J. **221**. 183.)

8. Technische Chemie.

Meissonnier, Ueber das Vorkommen von *Nickelmineralien in Spanien.* Aehnliche Nickelmineralien, wie in Neu-Caledonien (vgl. Garnier, S. 632) sind auch in Spanien aufgefunden worden. Das Lager befindet sich in der Provinz Malaga. Der Nickelgehalt beträgt 8,96 p. c. (C. r. **83**. 229.)

A. Girard, Ueber die *Umwandlung der Saccharose in reducirenden Zucker* bei den Operationen der *Raffinage.* (C. r. **83**. 196.)

C. Husson, *Nachweis und Bestimmung von Fuchsin und Arsen im Weine.* Das vom Vf. angewandte Verfahren zum Nachweis von Fuchsin besteht darin, dass man den Wein mit etwas Ammoniak versetzt und einen Faden weisser Wolle hineintaucht. Sobald der Faden gut durchtränkt ist, zieht man ihn heraus, hängt ihn vertical auf und lässt einen Tropfen Essig oder Essigsäure an ihm herabfliessen. War es ein natürlicher Wein, so wird die Wolle wieder schön weiss, war der Wein gefärbt, so färbt sich die Wolle mehr oder weniger dunkelroth. — Ferner hat sich durch Versuche ergeben, dass chemisch reines Fuchsin nicht zu den Giften gerechnet werden kann, dass es aber oft in Folge nicht genügender Reinigung durch seinen Arsengehalt nachtheilig wirken kann. (C. r. **83**. 199.)

Sacc, Berichtigung seiner Mittheilung über die *Brodbäckerei in den Vereinigten Staaten* (vgl. S. 40). In Folge der Mittheilung Pasteur's (S. 647) kommt Sacc nochmals auf seinen früheren Bericht zurück und theilt mit, dass er von dem Bäcker, der allerdings unter seinen Augen gearbeitet habe, falsch berichtet worden sei. Folgendes ist das wahre Recept für die Brodbereitung: *Herstellung des Fermentes.* Man nehme 4 Unzen frischen Hopfen und 6 Lit. Wasser, koche bis auf die Hälfte ein, seihe das Decoct durch ein Tuch und setze sogleich $1^1/_2$ Lit. Mehl hinzu. Hierauf mische man den Teig mit einem Esslöffel Ingwer und einem Esslöffel Salz. Nach dem Erkalten rühre man $^1/_2$ Lit. kalten Sauerteig oder Bierhefe darunter. Alsbald beginnt das Steigen und nun fügt man noch soviel Maismehl hinzu, als zur Erzeugung eines steifen Teiges nöthig ist. Das Ganze wird dann in kleine Portionen vertheilt und so rasch wie möglich in der Sonne oder am warmen Ofen unter häufigem Umwenden getrocknet. Die Hauptsache ist, dass das Trocknen rasch und vollständig geschehe. Hierauf pulvert man den Teig und bewahrt ihn in geschlossenen Gefässen oder in Papiersäcken auf, welche man an der Decke des Zimmers aufhängt. Dieses Ferment ist hiernach nichts Anderes als gewöhnlicher Sauerteig, gemischt mit Maismehl und einer Hopfenabkochung. Selbstverständlich bildet der Hopfen nicht, wie Verf. früher angegeben, das Ferment, sondern dient nur zur Conservirung des Teiges, indem er den Eintritt der Milchsäuregährung verhindert. — *Bereitung von Brod.* Um 5 Brode zu bereiten, nehme man 2 Lit. Wasser, vertheile darin einen Esslöffel von dem Fermente und mische soviel Mehl darunter, als zur Erzeugung eines Teiges von geeigneter Consistenz nöthig ist. Man lasse ihn dann 24 Stunden lang gehen, forme daraus 5 Brode und backe. Schliesslich erklärt Verf. die früher von ihm aus irrthümlichen Voraussetzungen gezogenen Schlüsse für nichtig. (C. r. **83**. 361.)

G. Witz, Ueber die industrielle *Anwendung des Vanidins in der Anilinschwarzfabrication.* (C. r. **83**. 348.)

Ueber die Unschädlichmachung der Arsenrückstände der Anilinfarbenfabriken,

von

C. Winkler.

Von allen Oxydationsmitteln, deren man sich zur Ueberführung des Anilinöles n Fuchsin bediente, haben sich seither in der Praxis besonders zwei bewährt, das alpetersaure Quecksilberoxyd und die Arsensäure. Die Umwandlung des Anilinöles in Fuchsin unter Zuhülfenahme von Arsensäure ist eine Operation, die sich durch Einfachheit und durch Sicherheit des Erfolges auszeichnet, ausserdem mässige Fabricationskosten erfordert und gute Ausbeute giebt. Das Anilinöl wird mit ca. der anderthalbfachen Menge einer conc. Arsensäurelösung 5 bis 8 Stunden lang auf 182° erhitzt, wobei als Destillationsproducte Wasser und Anilin (Rothöl) übergehen, während als Rückstand eine broncefarbige Masse, die Fuchsinschmelze, verbleibt. Um aus der Schmelze den reinen Farbstoff darzustellen, behandelt man sie mit kochendem Wasser, worin sich arsensaures Rosanilin neben überschüssiger Arsensäure und der entstandenen arsenigen Säure lösen, filtrirt die Flüssigkeit, um einen darin suspendirten harzartigen Körper zu entfernen, und fügt derselben Kochsalz zu. Mit diesem setzt sich das arsensaure Rosanilin in salzsaures Rosanilin und arsensaures Natron um; ersteres krystallisirt als Fuchsin aus, während letzteres in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Diese Trennung ist keine so vollkommene, dass das Fuchsin frei von Arsen erhalten werden könnte, und selbst nach dem Umkrystallisiren zeigt es noch einen bemerkenswerthen, ja zuweilen erheblichen Arsengehalt. Aber keinesfalls würde der Arsengehalt des Fuchsins dazu zwingen, von dem so bequemen Arsensäureverfahren abzugehen. Der Wunsch nach einer anderen Fabricationsmethode ist vielmehr durch den Umstand wach gerufen worden, dass die in Masse entstehenden arsenreichen Mutterlaugen von der Fuchsinkrystallisation einen eben so lästigen als gemeingefährlichen Abfall bilden und dass die durch dieselben herbeigeführten Vergiftungen des Bodens und der Wasserläufe wiederholt das Einschreiten der Wohlfahrtsbehörde nöthig gemacht haben.

Das Bestreben, diese gefürchteten Rückstände von der Anilinfarbenfabrication durch dauernde gründliche Beseitigung oder durch Rückgewinnung ihres Arsengehaltes in nutzbarer Form unschädlich zu machen, hat im Laufe der letzten Jahre eine Menge von Vorschlägen in's Leben gerufen, von denen jedoch kein einziger seinen Zweck in genügender Weise erfüllt. Die Regeneration des Arsen aus den Anilinrückständen hat deshalb noch immer eine gewisse Bedeutung, zumal ja auch an manchen Orten im Laufe der Jahre eine beträchtliche Aufspeicherung jener giftigen Abfälle Statt gefunden hat, der Art, dass eine nachträgliche Verarbeitung der letzteren sich möglicher Weise als lohnend, jedenfalls aber als wünschenswerth erweisen dürfte.

Vf. berichtet nun über ein Verfahren, welches die vollständige Rückgewinnung des Arsen aus den Fuchsinmutterlaugen in nutzbarer Form, als Arsen oder arsenige Säure, gestattet und welches sich bei jeder grösseren Anilinfarbenfabrik einführen lässt, ohne beträchtliches Anlagecapital und unverhältnissmässige Betriebskosten zu erfordern. Der Process der Rückgewinnung ist ein hüttenmännischer und zerfällt in folgende Operationen:

1. Neutralisation der Arsenlauge. Die Mutterlaugen von der Fuchsinkrystallisation werden mit Soda eben neutralisirt, wodurch der in denselben gelöst gebliebene Rest von Farbstoff zur Ausscheidung gelangt und als geringere Qualität gewonnen werden kann. Die durch Absetzenlassen oder Filtriren geklärte Lösung des arsens.

Natrons wird hierauf mit einem weiteren Quantum Soda versetzt und zwar in dem Maasse, dass sie deutlich, ja stark alkalisch reagirt. Die Lösung enthält dann das sogen. gesättigte arsensaure Natron neben arsensaurem Salze u. nach Befinden einen kleinen Sodaüberschuss.

2. Abdampfen. Die alkalische Flüssigkeit gelangt hierauf zur Abdampfung. Das Abdampfen geschieht zweckmässig in eisernen Pfannen, die durch abziehende Wärme oder durch Oberfeuer geheizt werden. Es wird nicht bis zur Trockne, sondern nur bis zum Eintritte der Salzhaut fortgesetzt, und wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, lässt man die conc. heisse Salzlösung in einen hölzernen Kasten abfliessen, welcher dicht neben der Siedepfanne aufgestellt ist und der ein Gemenge von gepochtem Kalksteine und Steinkohlenpulver (Braunkohlenpulver) enthält. Um die Menge dieser Zuschläge richtig bemessen zu können, muss man das Volumen der zur Abdampfung gelangten Lauge u. deren Gehalt an arsensaurem Natron kennen. Ersteres ist leicht zu bestimmen, letzteren ermittelt man mit Hülfe des Aräometers unter Zugrundelegung einer für allemal ausgearbeiteten, den Aräometergraden entsprechenden Gehaltstabelle. Auf je 100 Kilo gesättigtes arsensaures Natron wendet man 30 Kilo gepochten Kalkstein und 25 Kilo Steinkohlenpulver an.

In dem Maasse, als die heisse conc, Lauge aus der Abdampfpfanne abfliesst, rührt man sie mit dem bereits in dem vorgestellten Kasten befindlichen Gemenge von Kalkstein und Steinkohlenpulver durcheinander und setzt das Rühren und Umschaufeln fort, bis mit dem allmäligen Erkalten ein vollkommenes Erstarren der ganzen Masse eingetreten ist. Das Erstarren beruht auf der Krystallisation des arsensauren Natrons, dessen Lösung bei der erwähnten Concentration auch an sich durch blosses Erkalten zu einem dicken Krystallbreie erstärrt. Man erhält auf solche Weise ein trocknes bröckliches Product, welches man am zweckmässigsten an Ort und Stelle weiter verarbeitet, aber auch beliebig weit transportiren kann.

3. Austreiben des Arsens. Das gesättigte arsensaure Natron ist ein Salz von interessantem chemischen Verhalten. An sich vollkommen feuerbeständig und beim Erhitzen nur seinen Wasserstoffgehalt in Gestalt von Wasser abgebend und sich in Pyroarseniat verwandelnd, erleidet es unter gewissen Umständen bei Einwirkung reducirender Körper eine Zerlegung unter vollkommener Austreibung seines Arsengehaltes. Schon Soubeiran fand, dass beim Erhitzen des Salzes in einem Strome von Wasserstoffgas Arsen verflüchtigt u. Natronhydrat gebildet wird. Man sollte meinen, dass Kohlenstoff in ähnlicher Weise u. unter Bildung von Natriumcarbonat reducirend wirken müsse wie der Wasserstoff, das ist aber nur in sehr ungenügendem Maasse der Fall. Allerdings liefert ein Gemenge von arsens. Natron mit Kohle beim Erhitzen Arsen u. der Rückstand braust mit Säuren auf, ein Beweis, dass kohlens. Salz gebildet wurde; andererseits zeigt sich aber auch, dass ein grosser Theil der Arsens. der Reduction entgeht, selbst dann, wenn man einen beträchtlichen Kohlenüberschuss gegeben hatte. Ganz anders aber gestaltet sich der Vorgang, wenn man der Beschickung kohlens. Kalk untermischt. Ohne dass dieser anscheinend eine Veränderung erleidet, erfolgt dann eine vollkommene Zerlegung des arsens. Natrons. Ein Gemenge von arsens. Natron mit Kalkstein oder Kreide u. Kohle entwickelt schon in dunkler Glühhitze massenhaft Arsendämpfe u. der Rückstand erweist sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von kohlens. Natron und kohlens. Kalk, welche beide sich durch Auslaugung trennen lassen. Die Rolle, welche der kohlens. Kalk in diesem Falle spielt, ist schwer zu erklären, dass sie aber wirklich eine chemische ist, geht daraus hervor, dass die Höhe des Kalksteinzuschlages von Einfluss auf die Beschaffenheit der gleichzeitig entstehenden alkalischen Natronverbindungen ist.

Am geeignetsten erscheint eine Beschickung von 100 Gwthln. arsens. Natron, 25 Thln. Steinkohlenpulver u. 25 Thln. Kalkstein, da es bei genügender Arsenaustreibung ätznatronfreies kohlens. Natron liefert. Dadurch wird die Schmelzbarkeit der Masse sehr vermindert, und wenn man die gebildete Soda zur eigenen Arbeit

zurückgiebt, sie zur Neutralisation einer neuen Menge Arsenlauge verwendet, so hat der geringe Arsensäuregehalt derselben nichts zu sagen. Um nun den Process in's Grosse zu übertragen, bedient man sich zweckmässig eines Röstofens und zwar am besten eines sog. Muffelröstofens mit 2 übereinander liegenden Herden. Derselbe wird bei einer Temperatur erhalten, die eben so hoch ist, dass der untere Herd eine mässige Glühhitze zeigt, während der darüber liegende Herd vollkommen schwarz erscheint und durch die abziehenden Schürgase auf wenige hundert Grad erhitzt wird. Das Gemenge von arsens. Natron, Kalkstein u. Steinkohle wird in Posten von ca. 500 Kilo zunächst auf den oberen Herd gebracht u. erleidet dort eine Austrocknung, die bis zur völligen Entwässerung geht. Die entstehenden Wasserdämpfe, welche keine Arsenverbindungen enthalten, lässt man direct in den Schornstein abziehen. Nach erfolgter Entwässerung u. Vorwärmung öffnet man die Schieber, welche die Verbindung zwischen dem oberen und dem unteren Herde herstellen u. lässt die Beschickung auf letzteren fallen, woselbst sie bald in's Glühen kommt, während sich in reichlichem Maasse gasförmiges Arsen entwickelt. Während dieser Periode empfiehlt es sich, die untere Muffel geschlossen zu halten oder doch nicht unnütz viel Luft zutreten zu lassen, damit die eingemengte Kohle gehörig zur Wirkung kommt und das entwickelte Arsen nicht vorzeitig verbrennt. Trotzdem ist ein zeitweiliges Durchdrücken u. Wenden der Masse zulässig, ja von Vortheil. Um das gasförmig entweichende Arsen zu gewinnen, kann man zwei Wege einschlagen, je nachdem man beabsichtigt, a. metallisches Arsen (sog. Fliegenstein), oder b. arsenige Säure (weisses Arsenmehl) darzustellen.

a) Die Erzeugung von metallischem Arsen ist der einfachere Process und es erfordert derselbe einen verhältnissmässig kleineren Apparat, weil die Condensation sehr leicht erfolgt. Man lässt die entweichenden Arsendämpfe aus der Muffel nach einer im Freien stehenden Kammer (Flugstaubkammer) übertreten, in welche gemauerte Zungen eingesetzt sind und die man zweckmässig mit dünnen eisernen Platten abdeckt, um die Abkühlung zu befördern. Ist der Betrieb ein continuirlicher, so legt man zwei Kammern an, die mit Hülfe einer Schiebervorrichtung wechselweise in Gebrauch genommen werden könnten, derart, dass während die eine in Betrieb steht, die andere geräumt werden kann. Das Arsen condensirt sich auf diese Weise leicht und vollständig, während die verhältnissmässig geringen Mengen von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf, denen im Anfange auch gasförmige Kohlenwasserstoffe beigemengt sind, am Ausgange der Kammern entweichen. Obwohl diese Gase sehr wenig oder kein verdichtbares Arsen mehr mit sich führen, besitzen sie doch einen höchst unangenehmen, von Arsensuboxyd, vielleicht sogar von Kakodyl herrührenden Geruch, weshalb es rathsam erscheint, dieselben in irgend eine Feuerung eintreten, und dann erst in die Esse entweichen zu lasssen. Sie verbrennen dann und werden geruchlos, ohne dass sich die Entstehung von arseniger Säure bemerklich macht. Uebrigens lässt sich das Auftreten jener übelriechenden Arsenverbindungen dadurch wesentlich beschränken, dass man als reducirenden Zuschlag nicht Steinkohlen-, sondern Coakspulver anwendet.

b) Da indessen das Arsen in elementarer Form nur beschränkte Anwendung findet und namentlich für die Arsensäuredarstellung nicht geeignet ist, so wird man es in den meisten Fällen vorziehen, dasselbe zu arseniger Säure zu verbrennen. Man führt zu dem Ende die Arsendämpfe gleich nach ihrem Austritte aus der Muffel mit atmosphärischer Luft zusammen, welche letztere man durch eine schlitzartige Oeffnung in den Abzugskanal eintreten lässt. Die heissen Arsendämpfe entzünden sich sofort und brennen mit bläulichweisser, qualmender Flamme von selbst weiter; die gebildete arsenige Säure lässt man in einen Giftfang gewöhnlicher Construction treten, woselbst sie zur Verdichtung gelangt. Da dieselbe aber beträchtlich schwerer condensirbar ist als das metallische Arsen, so bedarf es für sie längerer Kanäle und Kammern, für welche das Muster auf jeder Arsenhütte zu sehen ist. Die Darstellung

der arsenigen Säure hat dagegen den Vortheil, dass unangenehm riechende oder schädliche Producte bei derselben nicht auftreten.

Sobald die in der Muffel befindliche Charge keine Arsendämpfe mehr ausgiebt, zieht man sie heraus, lässt eine neue, auf dem oberen Herde inzwischen vorgetrocknete Glühpost ein und beschickt auch letzteren mit frischem Gemenge. Auf solche Weise lässt sich der Process mit einem Tag- und einem Nachtarbeiter continuirlich betreiben und man kann das Durchsetzquantum eines Ofens pro 24 Stunden auf 2500 Kilo Gemenge veranschlagen, was einem Ausbringen von ca. 800 K. arseniger Säure entsprechen würde.

Der von Arsen befreite Glührückstand bildet ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natron und zerfällt beim Uebergiessen mit Wasser sofort in diese beiden Bestandtheile. Man laugt denselben nach dem James Shanks'schen Verfahren der methodischen Filtration aus, wie solches in den Sodafabriken gebräuchlich ist, und verwendet die erhaltene concentrirte Sodalauge zur Neutralisation einer neuen Quantität Fuchsinmutterlauge. Den im Rückstand verbliebenen Kalkstein lässt man an der Luft trocknen und kann ihn dann aufs Neue anwenden; nach mehrmaligem Gebrauche empfiehlt es sich jedoch, ihn abzusetzen, weil sich die Aschenbestandtheile des Steinkohlenpulvers nach und nach darin anhäufen, was eine Sodaeinbusse zur Folge haben kann. Je reiner und aschenärmer die Kohle ist, desto öfter lässt sich demgemäss auch der Kalkstein benutzen.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass der Aufwand, welchen das geschilderte Verfahren zur Verarbeitung der Arsenrückstände erfordert, ein sehr mässiger ist, dass die dazu erforderlichen Materialien, Soda und Kalkstein, stetig zurückgewonnen werden, die Verausgabungen der Arbeitslöhne gegenüber dem Ausbringen kaum ins Gewicht fallen und die wesentlichste Position durch den Brennmaterialaufwand gebildet wird. Rechnet man auf eine Tagesarbeit ein Durchsatzquantum von 2500 Kilo gedachten Gemenges, so entspricht dieses 990 Kilo Arsensäure in der Fuchsinmutterlauge (arsenige Säure als Arsensäure eingerechnet). Diese erfordern zur Ueberführung in das Natronsalz 912 Kilo Soda und geben damit 1600 Kilo gesättigtes arsensaures Natron.

Unter der Voraussetzung, dass die Abdampfung der Salzlösung keinen besonderen Brennmaterialaufwand erfordert, indem dieselbe durch die abziehende Wärme des Muffelofens bewerkstelligt werden kann, berechnet Winkler den Selbstkostenpreis der ausgebrachten 800 Kilo weissen Arsenmehls zu 44,81 Mark, während deren Einkaufswerth sich auf ca. 200 Mark belaufen würde. Man würde also, wenn man Zinsen und Amortisation des Anlagecapitals mit in Rechnung zieht, voraussichtlich mit einem täglichen Reingewinne von 150 Mark arbeiten. Die beschriebene Methode der Rückgewinnung des Arsen aus dem arsensauren Natron ist übrigens auch bereits in grösserem Maassstabe auf ihre Brauchbarkeit geprüft und bewährt gefunden worden.

Es kann nun endlich von Wichtigkeit sein, auch den Arsengehalt derjenigen Rückstände zurückzugewinnen, in welchen derselbe in Gestalt von arsensaurem Kalk seit Jahren todt aufgespeichert daliegt. Diese Abfälle sollen in sehr bedeutenden Massen theils über Tage, theils in Gruben verstürzt vorhanden sein und es wäre wohl möglich, dass der oder jener Fabrikant seinen Arsengehalt wieder nutzbar zu machen suchte, wenn ihm ein geeigneter Weg dazu gezeigt würde. Den Versuchen zufolge, die auch in dieser Richtung angestellt worden sind, braucht man jene Rückstände nur mit so viel Soda zu mischen, als erforderlich ist, um die darin enthaltene Arsensäure in gesättigtes arsensaures Natron überzuführen, dem Gemenge Kohle in entsprechendem Verhältnisse zuzugeben und das Ganze zu glühen. Ist die Mischung eine sorgfältige gewesen, so wird alles Arsen ausgetrieben, man erhält sämmtliche Soda zurück und es bleibt beim Auslaugen ein arsenfreier Rückstand von kohlens. Kalk. (Verhandl. d. V. f. Bef. d. Gewerbfl. 1876. 217.)

Kleine Mittheilungen.

Theorie des Leuchtens der Flammen, von W. A. Nippoldt. Auf Grund der bis jetzt vorliegenden experimentellen Untersuchungen verschiedener Forscher hat Vf. folgende Theorie aufgestellt: Es ist bekannt, dass feste und tropfbar flüssige Körper von hoher Temperatur mit weissem Licht leuchten. Je höher die Temperatur steigen kann, ohne dass sich der Körper verflüchtigt, desto intensiver ist das Licht und desto ausgebreiteter das continuirliche Spectrum. Die mechanische Wärmetheorie lehrt, dass die Temperatur mit der lebendigen Kraft der in Schwingungen versetzten Moleküle wächst. Anderentheils ist bekannt, dass die Wärmeschwingungen grösster Intensität in dem ultrarothen Theile des Lichtspectrums liegen; hätten nun die Moleküle eines festen oder flüssigen Körpers genügend freien Spielraum zur Vollziehung ihrer Schwingungen, so würde mit steigender Temperatur die Amplitude stetig wachsen, ohne dass die Schwingungsdauer wesentlich beeinflusst würde. Nimmt man aber an, dass bei diesen Körpern bei wachsender Amplitude der Schwingungen sehr bald der Fall eintritt, dass zwei entgegengesetzt schwingende Moleküle auf einander treffen, so werden sie, bevor noch die Zeit einer Schwingung verflossen ist, durch die Elasticität der sie umhüllenden Aetheratmosphäre zurückgeworfen. Hierdurch verringert sich die Schwingungsdauer; da aber auch die Amplitude kleiner geworden ist, so bleibt die lebendige Kraft die nämliche. Bei steigender Temperatur kann die lebendige Kraft nur zunehmen, da die Amplitude der Schwingungen begrenzt ist, wenn die Schwingungsdauer abnimmt. So werden die Moleküle der Körper bei steigender Temperatur gezwungen, immer raschere und raschere Schwingungen zu vollziehen. Hieraus erklärt sich der Beginn des Glühens mit rothem Licht, zu welchem bei wachsender Temperatur nach und nach Schwingungen kürzerer Dauer sich gesellen, d. h. das Spectrum breitet sich gegen das violette Ende hin aus und das Licht nähert sich desto mehr dem weissen.

Das Licht glühender Gase ist bei geringerer Temperatur und verhältnissmässiger Verdünnung ein discontinuirliches, d. h. die Schwingungsdauer der einzelnen Moleküle bleibt längere Zeit bestehen, da der Abstand der letzteren ein verhältnissmässig grösserer ist, als bei festen und tropfbar flüssigen Körpern. Wird die Temperatur aber bedeutend gesteigert, oder das Gas comprimirt, so werden bei der grösseren Amplitude einerseits oder der Annäherung der Moleküle andererseits auch die Zusammenstösse sich mehren und das discontinuirliche Spectrum sich dem continuirlichen nähern. Es ist nicht nöthig, dass man sich die Wärmeschwingungen des Aethers von derselben Schwingungsdauer vorstellt, als die, in welcher die Moleküle des Gases zu schwingen vermögen, wenn sie nur mit einander commensurabel sind. Je kleiner das gemeinsame Maass, desto lebhafter werden sie erregt, entsprechend den Gesetzen des Mitklingens der Ober- und Combinationstöne.

Wenn ein weissglühender Körper Licht von allen Wellenlängen besitzt, so heisst das: er vollzieht Schwingungen von allen möglichen Zeitdauern. Da aber ein solcher Körper möglicher Weise im Innern durchgängig die nämliche Temperatur besitzt, und man gewohnt ist, die Abstände seiner Moleküle als überall die nämlichen anzunehmen, so müsste ein langsam ins Glühen versetzter Körper anfangs mit rothem Licht, später mit gelbem, dann mit grünem etc. Licht leuchten. In dem Maasse, als seine Temperatur wächst, müsste die Zahl der Schwingungen in der Secunde gleichmässig zunehmen. Der Einwurf würde bestehen bleiben, wenn man sich das Schwingen der Moleküle in der Weise vorstellt, dass dasselbe die Richtung seiner Schwingungslinie nicht ändert oder auch nur derartig, dass die Schwingungen immer durch die Ruhelage gehen; allein es hindert ja nichts, sich den Aufbau eines Körpers mit seinen inneren Bewegungen so zu denken, wie man ihn im Weltall sieht: grössere und kleinere Moleküle, die grösseren als Centralkörper, die kleineren wie Planeten um jene kreisend, bei Gasen ein gleichzeitiges Fortschreiten aller im gebotenen Raum, sämmtliche Moleküle das kleine Weltall, den Körper bildend; bei zunehmender Temperatur vermehrte tangentiale Geschwindigkeit — allmälige Entfernung vom Centrum bis Collision mit dem Nachbarsystem eintritt, Reflexion etc. Die dem Centralmolekül näheren Planetenmoleküle haben geringere, die entfernteren grössere Schwingungsdauer. Der Ansicht, dass unser Sonnensystem um eine vielen Fixsternen gemeinschaftliche Centralsonne (Alcyone) sich bewegt, steht dann die andere parallel gegenüber, dass ausser den soeben beschriebenen Bewegungen der Moleküle und deren gegenseitigem Aufbau auch jedes einzelne Molekül wieder ein kleines Weltall der nächst niederen Ordnung bildet, so dass die Theorien des unendlich Grossen und unendlich Kleinen verschiedener Ordnung nicht blos eine mathematische Abstraction bleiben, sondern eine concrete Wirklichkeit haben. Auf Grund dieser Bemerkungen soll der Versuch gemacht werden, die Ursache des Leuchtens der Flammen zu erklären, und zwar durch Aufstellung des Satzes: Die Intensität des Leuchtens ist proportional der Zahl der glühenden Moleküle. Unter Glühen soll also verstanden werden das Vollziehen der Moleküle von Schwingungen von grosser lebendiger Kraft, aber solchen Schwingungsdauern, welche innerhalb des sichtbaren Theiles des Spectrums fallen. Die ältere Davy'sche Ansicht ist hiernach leicht aufrecht zu erhalten. Die Kohlenwasserstoffe gehen zunächst eine Dissociation ein; der Kohlenstoff wird ausgeschieden, durch das verbrennende Wasserstoffgas ins Glühen gebracht und geräth durch Aufsteigen zu den Grenzen der Flamme, kommt hier mit mehr Sauerstoff der Luft in Berührung und verbrennt zu Kohlensäure. Ist der Kohlenstoff im Uebermaasse vorhanden und der Luftzutritt ungenügend, so erkaltet er wieder und entweicht als Russ. Eine solche russende

Flamme leuchtet in den unteren Partien, ihre Leuchtkraft nimmt nach oben zu allmälig ab und man bemerkt den allmäligen Uebergang vom hellen weissen Licht durch alle Nüancirungen des Roth bis zum schwarzen Russ. Führt man einer solchen Flamme künstlich mehr Sauerstoff zu, so leuchtet sie höchst intensiv, weil dann eine grosse Menge Kohlenstoffmoleküle zum Glühen gelangen. Bringt man Sauerstoff im Uebermaasse in die Flamme, so verkürzt sich dieselbe mehr und mehr, weil die Verbrennung des Kohlenstoffs innerhalb der Flamme vor sich geht und die Dauer des Glühens verkürzt wird. Dies tritt vornehmlich ein, wenn Sauerstoff aus kleiner Oeffnung unter grossem Druck, also auch grosser Geschwindigkeit, der Flamme zugeführt wird. Bei grösserer Ausströmungsöffnung und geringerer Ausflussgeschwindigkeit des Sauerstoffes brennt die Flamme zwar gross, aber leuchtet nicht; in diesem Falle wirkt der Sauerstoff wie ein indifferentes Gas, welches, mit dem Kohlenwasserstoff vermischt, eine Abkühlung erzeugt. Indem die einzelnen glühenden Kohlenstofftheilchen weiter von einander entfernt werden, werden sie einestheils geringer an Zahl, anderentheils muss das indifferente Gas durch den Verbrennungsprocess mit erwärmt werden und endlich strahlen die Kohlenstofftheilchen mehr Wärme aus. Die Erwärmung der Kohlenstofftheilchen reicht also nicht bis zum Glühen. Das Wiederleuchten solcher Flammen bei Erhitzung der Brennerröhre erklärt sich dann durch die Zufuhr von Wärme, von der durch den trägen Verbrennungsprocess für das Glühen der Kohlenstofftheilchen vorher nicht genügend vorhanden war.

Aus der Annahme, dass das Leuchten mit der Zahl der glühenden Kohlenstofftheilchen zunehme, erklärt sich auch die Thatsache, dass eine flachbrennende Gasflamme beinahe dieselbe Leuchtkraft von der schmalen wie von der flachen Seite zeigt. Der Vorgang erklärt sich durch folgendes Beispiel: Auf Theatern werden zuweilen äusserst zarte weisse Stoffe, sog. Tüll oder Mull, vor die dahinter befindlichen Decorationen herabgelassen und zwar nach und nach deren mehrere. Den ersten bemerkt man kaum, jeder folgende lässt die entstehende weisse Wand als sich verdichtenden Nebel schleierartig mehr und mehr erkennen. Der grossmaschige weisse Stoff sendet weisses reflectirtes Licht aus, ein einziger wenig, zwei doppelt soviel, weil man durch die grossen Maschen des zweiten die weissen Fäden des ersten noch erblickt; durch die Maschen des dritten erblickt man die Maschen des zweiten und ersten. Sind die Maschen sehr gross im Vergleich zu der Dicke der Fäden, so findet längere Zeit Proportionalität des entstehenden Schleiers mit der Zahl der herabgelassenen Stoffe statt. Aehnlich ist die Wirkung einer flachen Flamme. Würde man mehrere solcher Flammen parallel hinter einander stellen, so würde die Helligkeit des ausgesandten Lichtes proportional sein der Zahl der Flammen, da die einzelnen Moleküle leuchtenden Kohlenstoffs weit genug auseinander stehen, um das Licht der dahinter befindlichen Flammen durch sich hindurch zu lassen, zumal die leuchtenden Theilchen durch Irradiation viel grösser erscheinen, als sie sind. Ist aber das Verhältniss der Durchmesser der Moleküle zu ihrem gegenseitigen Abstand nicht sehr klein, so muss bei grösserer Dicke der leuchtenden Schicht die Intensität etwas kleiner ausfallen, als der Zahl der in ihr enthaltenen leuchtenden Punkte entspricht. Dies ist aber in der That der Fall, da eine flache Flamme in der breiten Seite mehr leuchtet als in der schmalen, und aus diesem Grunde richtet man bei Strassenlaternen die flache Flamme senkrecht gegen die Längsrichtung der Strassen, also die flache Seite dahin, wohin die grössere Beleuchtung gewünscht wird. (Jahresb. d. phys. V. zu Frankf. a/M. 1874/75, 37).

Technische Notizen.

Ueber die Gewinnung des Schwefels beim Rösten der Pyrite u. anderer schwefelhaltiger Producte, von MICHEL PERRET. (Franz. Patent.) — Eine gewisse Zahl von schwefelhaltigen Substanzen, die zur Darstellung von schwefliger Säure dienen, geben einen Theil ihres Schwefels in der Wärme ab. Der Erfinder hat versucht, diese Abscheidung in ökonomischer Weise mit der Röstung der betr. Mineralien etc. zu verbinden. In dem Röstofen ist eine Retorte angebracht, welche an dem einen Ende in ein weites Gasableitungsrohr ausläuft, bestimmt die Schwefeldämpfe abzuführen, und an dem anderen Ende geöffnet werden kann. Durch dieses trägt man die Röstmaterialien ein und zieht sie, nachdem der Schwefel ausgetrieben ist, heraus, wo sie direct in den Röstofen fallen. Man trägt sogleich wieder eine neue Charge ein. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 574.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Kalk. (Vc.

№ 42. Chemisches 18. October 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Zöllner, Ueber die physikalischen Beziehungen zwischen *hydrodynamischen und elektrodynamischen Erscheinungen.* (Pogg. Ann. **158.** 497.)

v. Wroblewsky, Ueber die *Diffusion d. Gase* durch absorbirende Substanzen. (Pogg. Ann. **158.** 539.)

A. Kundt, Apparat zur Demonstration der *Reibung in einem sehr verdünnten Gase (Vacuum).* (Pogg. Ann. **158.** 568. 660.)

W. Beetz, Ueber das *elektrische Leitungsvermögen des Braunsteines und der Kohle.* (Pogg. Ann. **158.** 653.)

F. W. Berg, Ueber die *kleinste Ablenkung im Prisma.* (Pogg. Ann. **158.** 651.)

J. Sedlaczek, Neues *Hydrometer* zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten. (Pogg. Ann. **158.** 650.)

Ph. Hess, Ueber ein *hydrostatisches Aräometer.* Der Apparat beruht auf dem schon von Anderen in Anwendung gebrachten Principe, zwei Flüssigkeitssäulen durch denselben Gasdruck in die Höhe zu heben und die Höhen mit einander zu vergleichen. Vf. giebt an, den Apparat so vervollkommnet zu haben, dass die damit ausgeführten Dichtebestimmungen ausnahmslos auf 3 Decimalstellen mit den durch eine hydrostatische Wage gefundenen übereinstimmen. Das Aräometer wird von Kapeller in Wien geliefert. (Pol. J. **221.** 140.)

C. Güntner, Ueber die *Benutzung der Sonnenwärme zu Heizeffecten* durch einen neuen *Planspiegel-Reflector.* Vf. giebt eine ausführliche und durch Abbildungen erläuterte Beschreibung dieses bereits (S. 90. 176) erwähnten Apparates, berechnet den Heizeffect desselben und bespricht die Möglichkeit seiner Anwendung. (Wien. Sitzungsb. **72.** 713.)

J. C. Schlösser, Entgegnung auf den Artikel von Holtz (S. 385) bezüglich *Elektromaschinen von Ebonit.* (Pogg. Ann. **158.** 656.)

2. Allgemeine Chemie.

R. L. Bauer, Bemerkung zu dem Aufsatze von Klingel über die *Beziehungen zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalente und den Moleculargewichten.* In diesem Aufsatze (S. 531) äussert Klingel: Es habe sofort auffallen müssen, dass die für Wasserstoff geltende Grösse R dem mechanischen Wärmeäquivalente an Werth fast genau gleichkomme; doch sei diese Uebereinstimmung bis zum Beweise des Gegentheiles als Zufall betrachtet worden. Diesen Beweis des Gegentheiles, d. h. den Zusammenhang des mechanischen Wärmeäquivalentes mit dem für irgend ein Gas gültigen Werthe R glaubt nun Klingel durch Aufstellung des folgenden Theorems erbracht zu haben: „Das Product aus dem halben Moleculargewichte und der Constanten R der Mariotte-Gay-Lussac'schen Formel ist gleich dem mechanischen Wärmeäquivalente." Diesem Lehrsatze muss indessen die Aufnahme versagt werden; es sei denn, dass Kl. den schuldig gebliebenen Beweis nachliefere. Worin dieser zu bestehen hätte, werden die folgenden Zeilen lehren. Bedeutet p_0 den Atmosphären-

druck auf 1 Quadratmtr. in Kilogrammen, v_0 das Volum eines Kilogrammes normaler atmosphärischer Luft in Cubikmtrn., α den Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase, so ist die bei der Erwärmung um 1° unter dem constanten Drucke p_0 geleistete Ausdehnungsarbeit:

$$R = p_0 . v_0 . \alpha = 29{,}31 \text{ Meterkilogrm.}$$

Für irgend ein anderes permanentes Gas, dessen Gewichtseinheit im Normalzustande den Raum v'_0 erfüllt, ergiebt sich analog:

$$R' = p_0 . v'_0 . \alpha.$$

Hieraus folgt sogleich die Proportion:

$$R : R' = v_0 : v'_0 = d'_0 : d_0,$$

wobei d_0 und d'_0 die Dichten der atmosphärischen Luft und des anderen Gases bedeuten Bezieht man, wie meist üblich, die Dichten auf den Wasserstoff u. zeichnet die auf Wasserstoff bezügliche Grösse R durch den Index H aus, so wird:

$$R . d_0 = R' . d'_0 = R_H = 4{:}3{,}82,$$

wenn man $R = 29{,}31$ und $d_0 = 14.46$ annimmt. Hiermit ist folgender Satz bewiesen:

„Das Product aus der einem beliebigen permanenten Gase zukommenden Grösse R' in die auf Wasserstoff bezogene Dichte d'_0 des Gases ist gleich der Constanten R_H." Da nun die auf Wasserstoff bezogene Gasdichte = dem halben Moleculargewichte ist, so unterscheidet sich das von Kl. aufgestellte Theorem von dem soeben bewiesenen einzig dadurch, dass Kl. sich erlaubte, der Constanten R_H die andere: $E = 1 : A$, d. h. das Arbeitsäquiv. der Wärmeeinheit, zu substituiren. Dieses Verfahren müssen wir als unzulässig erklären, so lange nicht die Identität der Constanten R_H und E theoretisch erwiesen ist. Weil aber

$$R_H = R . d_0;\ E = \frac{R}{C - C_1},$$

so besteht der fragliche Identitätsbeweis darin, zu zeigen, dass nothwendig:

$$d_0 = \frac{1}{C - C_1};\ \frac{1}{d_0} = C - C_1.$$

In Worten: Die auf Wasserstoff bezogene Dichte der atmosphärischen Luft müsste = der reciproken Differenz der spec. Wärmen der atmosphärischen Luft bei constantem Drucke und bei constantem Vol. sein; oder, was auf dasselbe hinauskommt: Die auf atmosphärische Luft bezogene Dichte des Wasserstoffes müsste nothwendig gleich der Differenz der genannten spec. Wärmen sein. Auf dem Wege des Experimentes hat sich ergeben, dass die Differenz

$$C - C_1 = C\left(1 - \frac{1}{C : C_1}\right)$$

von der Constanten $1 : d_0 = 0{,}06926$ numerisch in der That nur unbedeutend abzuweichen scheint. Aber wer hätte den Muth, auf Grund dieser interessanten Thatsache ohne Weiteres die genannten Constanten, und demzufolge auch R_H und E für ihrem Wesen nach identisch zu erklären? Beziehen sich die Grössen R und d_0 auf ein beliebiges permanentes Gas, so erhält man für die Gasdichte d_0 und das doppelt so grosse Moleculargewicht q die Ausdrücke:

$$d_0 = \frac{R_H}{R};\quad q = \frac{2 R_H}{R}$$

Zu der von Kl. am Schlusse seines Aufsatzes für q aufgestellten Formel gelangt man abermals nur dadurch, dass man unbefugter Weise der Grösse R_H das nur numerisch nahe kommende Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit substituirt. (Pogg. Ann. **158.** 612.)

Dewar, Ueber die *latente Wärme bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff*. Vf. schätzt dieselbe auf 5000—6000 Calorien. (Chem. N. **33.** 255.)

3. Anorganische Chemie.

P. Muir, Einwirkung von *Brom auf Ueberchlorsäure*. Vf. hat früher angegeben, dass durch diese Reaction Ueberbromsäure gewonnen werden könne; er widerruft dies jetzt als einen Irrthum. (Chem. N. **33.** 256; Ber. Chem. Ges. **9.** 1135.)

Em. Mc. Ivor, Ueber die *Jodide des Antimons*. (Journ. Chem. Soc. **29.** 328; C.-Bl. 1876. 68.)

A. Carnot, Ueber *neue Wismuthsalze* und deren Anwendung zum Nachweise des Kalis. Wenn man zu einer schwach sauren Lösung von Wismuthchlorid eine ziemlich conc. Lösung von unterschwefligs. Natron fügt, so färbt sich die Lösung sogleich gelb, bleibt aber vollkommen klar und lässt sich mit Wasser verdünnen, ohne sich zu trüben, vorausgesetzt, dass man eine hinreichende Menge des Hyposulphites (ungefähr 3 Grm. auf 1 Grm. Wis-

muth) angewendet hat. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit Schwefelwismuth und Sulphate ab:

$$Bi_2O_3, 3S_2O_2 + 3HO = Bi_2S_3 + 3(SO_3, HO).$$

Die Zersetzung wird durch Wärme beschleunigt. Man kann die Lösung mit beliebigen Quantitäten Alkohol verdünnen, ohne dass sich etwas aus ihr abscheidet; man kann auch mit gleich negativem Erfolge die Lösung des unterschwefligsauren Natrons gleich zu einer alkoholischen Lösung von Wismuthchlorid hinzusetzen. Nun aber giebt bekanntlich das unterschwefligsaure Natron für sich allein mit Alkohol, in welchem es fast unlöslich ist, einen weissen Niederschlag. Das entstandene Doppelhyposulphit von Wismuth u. Natrium unterscheidet sich also sowohl von den gewöhnlichen Wismuthverbindungen durch seine Löslichkeit in Wasser, als auch von den Hyposulphiten durch seine Löslichkeit in Alkohol. Setzt man dagegen eine kleine Menge Chlorkalium zur klaren alkoholischen Lösung, so entsteht sogleich ein reichlicher hellgelber Niederschlag, welcher sich leicht absetzt; Chlornatrium, Chlorlithium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chloraluminium, Chloreisen etc., überhaupt alle übrigen Metallchloride, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt werden, geben mit der genannten Lösung keinen Niederschlag. Nur Chlorbarium und Chlorstrontium bringen sowohl in der wässerigen als auch in der alkoholischen Hyposulphitlösung einen weissen Niederschlag hervor. Die Reaction des Kalisalzes ist daher äusserst charakteristisch und hat Vf. versucht, dieselbe zum Nachweise des Kalis zu benutzen. In der That gelingt die Reaction nicht nur mit verdünnten Lösungen gemischter Chlorüre, sondern auch mit Gemengen von Chlorüren und Nitraten und selbst mit Nitraten allein, indem das Chlor keine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Niederschlages spielt. Bei Gegenwart von Sulphaten dagegen ist die Reaction mehr oder weniger unvollständig und kann deshalb in solchen Fällen nicht zur Abscheidung des Kalis dienen. Vf. theilt als Resultate der von ihm angestellten Versuche Folgendes mit: Der gelbe Niederschlag, welcher in der alkoholischen Lösung entsteht, ist leicht löslich in Wasser (grün), dagegen ganz unlöslich in Alkohol. Durch Waschen mit Alkohol, Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird er rein gewonnen und kann so auf dem Filter bei 100°, ohne Zersetzung zu erleiden, getrocknet werden. In trocknem Zustande lässt er sich gut aufbewahren, wogegen er sich schnell verändert, wenn er feucht ist, namentlich in Berührung mit der Mutterlauge. Die neutrale Lösung des Salzes in Wasser verändert sich ebenfalls und scheidet langsam Schwefelwismuth ab. Das durch Alkohol gefällte Salz hat eine um so mehr krystallinische Natur, je langsamer es sich abscheidet. Doch sind die Krystalle immer mit etwas Sulphit gemengt. Das Verfahren, welches noch die besten Resultate gegeben hat, besteht darin, dass man die drei Substanzen in dem richtigen Verhältnisse (1 Thl. Chlorkalium, 3 Thle. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron und 1 Thl. metallisches Wismuth in Chlorid umgewandelt) in Wasser löst, die Lösung durch Alkohol fällt, den Niederschlag abfiltrirt, diesen mit Wasser wieder aufnimmt und diese Lösung mit Alkohol versetzt, doch nur mit so viel, dass noch keine Trübung entsteht. Dann bringt man in dieselbe einen Dialysator, in welchen man ziemlich conc. Alkohol giesst, um dadurch den Titer der alkoholischen Hyposulphitlösung immer mehr zu erhöhen. An den Gefässwänden und besonders auf der dialytischen Membran scheiden sich sehr schöne grüngelbe Krystalle ab, welche die Form dünner prismatischer Nadeln haben und durchschnittlich 2—3, mitunter auch bis 10 Mmtr. lang und $^1/_4$ Mmtr. dick sind. Diese Krystalle lassen sich an der Luft unverändert aufbewahren. Ihre Zusammensetzung ist $Bi_2O_3, 3S_2O_2 + 3(KO, S_2O_2) + 2\,I\,O$. Wie man diese Reaction praktisch zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Kalis benutzen kann, wird Vf. später mittheilen. (C. r. **83**. 338.)

4. Organische Chemie.

O. Damoiseau, Ueber eine *neue Methode, Brom und Chlor in organischen Substanzen zu substituiren*. Poröse Körper haben die Eigenschaft, in vielen Fällen die chemische Verbindung von Körpern zu veranlassen. Besonders kommt diese Eigenschaft der Thierkohle zu, und mit Hülfe derselben hat Vf. einige Reactionen bewirkt, welche unter gewöhnlichen Umständen nur schwer eintreten. Eine grosse Zahl von Körpern, auf welche das Chlor u. das Brom selbst bei verhältnissmässig hoher Temperatur nicht einwirken, werden mit Leichtigkeit bei Gegenwart von Thierkohle angegriffen. Zu diesen Versuchen muss die Thierkohle zuerst von den Kalksalzen befreit werden. Unter den Substitutionen, welche Vf. studirt hat, nimmt er als Beispiel die Darstellung der Chlorderivate des Aethylchlorürs, C_4H_5Cl. Wenn man ein Gemenge von Chlor und Aethylchlorürdampf durch eine auf 250 bis 400° erhitzte Röhre leitet, welche verschiedene poröse Substanzen (z. B. Bimsstein, Holzkohle, platinirte Holzkohle oder Platinschwamm) enthält, so tritt keine bemerkenswerthe Reaction ein; füllt man aber die Röhre mit oben erwähnter Thierkohle, so sieht man alsbald aus dem anderen Ende derselben dicke Nebel von Chlorwasserstoff treten und ölige Tröpfchen an den Röhrenwänden sich niederschlagen. Die Substitution geht so glatt von Statten, dass man durch Variation der Verhältnisse des Gemenges nach Belieben die ver-

schiedenen Chlorderivate und zwar jedes für sich darstellen kann. Das höchste Derivat, das Perchloräthylchlorür oder das Kohlenstoffsesquichlorid lässt sich auf diese Weise sehr leicht und mit wenig Kosten darstellen, was von Interesse ist, da es bei der Anilinfarbenfabrication eine Verwendung findet. In derselben Weise wirkt das Chlor auch auf das *Aethylen*, aber die bedeutende Hitze, welche sich sogleich durch Addition zweier Chloratome zu Aethylen entwickelt, macht die Kohle am vorderen Röhrenende glühend und bewirkt eine Zersetzung der Producte. Dieser Uebelstand tritt nicht ein, wenn man schon fertig gebildetes Aethylenchlorür anwendet; die Substitution geht dann mit grosser Leichtigkeit und Regelmässigkeit von Statten, und man kann auch hier alle Glieder der Reihe erzeugen, ohne dass zugleich isomere Producte entstehen.

In derselben Weise hat Vf. auch die Substitution von Brom ausgeführt. Bromäthyl u. Bromäthylen liefern alle Bromderivate bis zum Kohlenstoffsesquibromid, C_4Br_6. Allein dieser Körper ist fast immer mit Aethylenperbromid gemischt, denn bekanntlich existirt das Sesquibromür im Dampfzustande nur bei Gegenwart von überschüssigem Brom. Um jedes der Derivate für sich darzustellen, ist es von Wichtigkeit, immer das Gemenge der aufeinander wirkenden Dämpfe in dem richtigen Verhältnisse durch die Röhre zu leiten. Man mischt zu diesem Zwecke das Brom mit dem Aethyl- oder Aethylenbromür und lässt das Gemenge tropfenweise auf die poröse Kohle fallen. Die Verdampfung der beiden Körper erfolgt momentan.

Vf. glaubt annehmen zu dürfen, dass diese Methode für die Darstellung aller gesättigten Chlor- und Bromderivate, welche flüchtig und bei 250—400° nicht zersetzbar sind, anwendbar sein wird. Unter Anwendung von Methylchlorür oder -bromür gelang es, Chloroform und Bromoform zu erzeugen, welche Verbindungen bis jetzt in bequemer Weise nur auf indirectem Wege erhalten wurden. (C. r. **83**. 60.)

Melsens, Ueber die *Wirkung des Chlors unter dem Einflusse poröser Kohle*. In Bezug auf vorstehende Mittheilung von Damoiseau erinnert Vf. daran, dass er schon früher (1873. 575) den Einfluss der Kohle auf die Entstehung chemischer Verbindungen hervorgehoben habe. Auch hat er noch früher durch poröse Kohle die Verflüssigung verschiedener Gase auf eine einfache Weise erzielt, indem er dieselben in den Poren der Kohle condensirte. (C. r. **83**. 145.)

L. Henry, Ueber das *Verhalten von Pseudobutylen und Amylen zur unterchlorigen Säure*. Beide verhalten sich genau wie Propylen, d. h. das Hydroxyl tritt mit dem wasserstoffreichsten Kohlenstoffatom in Verbindung:

$$(CH_3)_2{=}C{=}CH_2 + HOCl = (CH_3)_2{=}C(Cl){-}CH_2OH.$$

Das Pseudobutylenchlorhydrin wird durch Salpetersäure in Chlorisobuttersäure und das Amylenchlorhydrin in Chlorvaleriansäure übergeführt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 23; Ber. Chem. Ges. **9**. 1034.)

Nevole, Ueber einen *neuen Butylglykol*. (C. r. **83**. 65; C.-Bl. 1876. 228) und dessen Derivate (ib. 146.)

P. E. van Hamel Roos, Ueber *krystallisirtes Glycerin*. (Journ. Chem. Soc. **29**. 651; C.-Bl. 1876. 354.)

F. Sestini, Ueber *Santonsäureäther*. Diesen Aether von der Formel $C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_4$ erhält Vf., indem er Silbersantonat am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodäthyl sieden lässt, das Jodäthyl abdestillirt und den Rückstand mit Aether auszieht. Der Aether bildet sich auch bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine abgekühlte alkoholische Lösung von Santonsäure; in letzterem Falle ist aber die Aetherification weniger vollständig und die Reinigung schwieriger. Die Verbindung krystallisirt aus Aether in Prismen, welche bei 88—89° schmelzen und sich beim Kochen mit nur 4procentiger Natronlauge unter Rückbildung der Säure zersetzen. Der Aether löst sich in kalter, fast concentrirter Salpetersäure langsam auf und Zusatz von Wasser scheidet nach 1 bis 2 Stunden den Aether fast unverändert ab; nach 20 bis 30 Stunden findet sich ein beträchtlicher Theil des Aethers, unter Abscheidung von Santonsäure, zersetzt. (Gazz. Chim. 148; Ber. Chem. Ges. **9**. 582.)

E. Neison, Ueber *Sebacinsäureäther der fetten Alkohole*. (Journ. Chem. Soc. **29**. 314; C.-Bl. 1876. 68.)

Reboul, Ueber einige *Derivate der normalen Pyroweinsäure*. (Forts. von S. 436.) Vf. beschreibt folgende Salze: Zinksalz, $C_5H_6O_4Zn$; neutrales Kupfersalz, $2(C_5H_6O_4Cu)$; neutrales Bleisalz, $C_5H_6O_4Pb + H_2O$; Silbersalz, $C_5H_6O_4Ag_2$; neutrales Natriumsalz, $C_5H_6O_4Na_2$ u. ein anderes von der Formel $2(C_5H_6O_4Na_2) + H_2O$; normaler Aethyläther, $CO_2C_2H_5.CH_2{-}CH_2.CO_2C_2H_5$; normal. Pyrotartrylchlorür, $COCl.CH_2{-}CH_2.COCl$. (C. r. **82**. 1502.)

P. P. Bedson, Ueber einige *Verbindungen von Aether mit wasserfreien Metallchloriden*. (Journ. Chem. Soc. **29**. 309; C.-Bl. 1876. 324.)

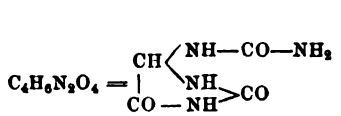
C. O'Sullivan, Ueber *Maltose*. (Journ.. Chem. Soc. **29**. 478; C.-Bl. 1876. 354.)

Ed. Grimaux, Ueber die *Synthese des Allantoins*. Die Brenztraubensäure giebt bei ihrer Einwirkung auf Harnstoff verschiedene Verbindungen; die eine derselben, das Pyvuril (Pyruvil vgl. 1875. 116 Note), $C_5H_6N_4C_3$, scheint ein Homologes des Allantoins, $C_4H_6N_4C_3$, zu sein und schliesst sich in Folge seiner Spaltung in Parabansäure der Harn-

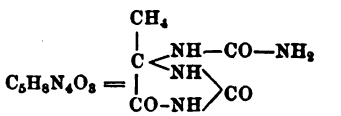
säurereihe an. Da die Brenztraubensäure zu der Glyoxylsäure in derselben Relation steht wie das Aceton zum Aldehyd:

$C_3H_4O_3$	$C_2H_2O_3$
Brenztraubensäure	Glyoxylsäure

so war zu vermuthen, dass die Glyoxylsäure mit dem Harnstoffe eine Verbindung von der Formel $C_4H_6N_4O_3$, welche isomer oder identisch mit dem Allantoin ist, geben würde. Der Versuch hat mit Bestimmtheit das Letztere ergeben. 1 Thl. Glyoxylsäure (durch Einwirkung von Wasser auf Dibromessigsäure bei 135—140° dargestellt) und 2 Thle. Harnstoff wurden 8—10 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Product mit seinem vierfachen Gewichte siedenden Alkohols aufgenommen und der Rückstand in der 12—15fachen Menge siedenden Wassers gelöst. Die Lösung schied schöne harte, stark glänzende Krystalle ab, welche man durch Auflösen in 25 Thln. Wasser bei 100° reinigte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *Glyoxyldiureïds*, $C_4H_6N_4O_3$. Die Identität desselben mit dem Allantoin wurde durch folgendes Verhalten festgestellt: Der Körper giebt durch Erhitzen mit Barytwasser Oxalsäure; in Alkalien löst er sich und wird daraus durch Säuren wieder gefällt; er schlägt salpetersaures Quecksilber u. ammoniakalisches Silbernitrat nieder, besitzt die gleiche Löslichkeit in Wasser und endlich auch dieselbe Krystallform (klinorhombisch). Die Constitutionsformel des Allantoins ist analog der des Pyvurils:



Allantoin



Pyvuril.

Die Analogie lässt sich auch noch in den Derivaten der beiden Körper verfolgen. Dem Allantoin entspricht das Hydantoin und dem Pyvuril der von Urech beschriebene Lactylharnstoff. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Allantoin erhielt Pelouze Allantursäure, $C_3H_6N_2O_3$, und Mulder eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}N_6O_6$, welche er ebenfalls Allantursäure nennt. Die Existenz dieser beiden Körper scheint dem Vf. in unmittelbarer Beziehung mit den über das Pyvuril beobachteten Thatsachen zu stehen. In der That giebt das Pyvuril, $C_5H_8N_4O_3$, mit conc. Salzsäure Pyruvilmonureïd, $C_4H_4N_2O_2$, und mit verdünnter das Dipyruviltriureïd. Vf. stellt folgende beiden Parallelreihen auf:

$C_4H_6N_4O_3$	$C_5H_8N_4O_3$
Allantoin	Pyvuril.
$C_3H_2N_2O_3,H_2O$	$C_4H_4N_4O_2$
Glyoxylureïd (Allantursäure von Pelouze)	Pyruvilureïd.
$C_7H_8N_6O_5,H_2O$	$C_9H_{10}N_6O_5$
Diglyoxyltriureïd (Allantursäure von Mulder)	Dipyruviltriureïd.
$C_3H_4N_2O_3$	$C_4H_6N_2O_2$
Hydantoin	Lactylharnstoff.

Wenn man das Verhältniss von Harnstoff und Glyoxylsäure abändert, so erhält man andere Ureïde, unter denen sich das Diglyoxyltriureïd findet. Durch die Synthese des Allantoins und die der Parabansäure ist die synthetische Darstellung aller Derivate der Parabangruppe realisirt. Es erübrigt nun die Verbindungen der Alloxangruppe darzustellen. (C. r. **83**. 62.)

Paterno und **Spica**, *Synthese des Propylisopropylbenzols*. Im Anschlusse an frühere Versuche von Lippmann und Louguinine über Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorbenzol haben die Vff. Zinkäthyl auf Cumylchlorür wirken lassen, welches letztere tropfenweise in das stark abgekühlte Zinkäthyl eingeführt wurde. Das Product enthält einen Kohlenwasserstoff, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CH_2.C_2H_5}$, welcher als Propylisopropylbenzol zu betrachten ist. Dieser Körper ist leichter als Wasser und siedet bei 205—208°. Zugleich entstehen höher siedende Condensationsproducte. (Gazz. Chim. **6**. 99; Ber. Chem. Ges. **9**. 581.)

W. Körner und **Monselise**, Ueber die *Benzoldisulphosäure* und deren Beziehung zu anderen Verbindungen. Die Vff. finden die Erklärung einzelner Widersprüche in den bisherigen Arbeiten über die Benzoldisulphosäure darin, dass die untersuchte Verbindung zwei Isomere enthält, deren Trennung ihnen jetzt gelungen ist. Das Rohproduct wurde

aus Benzol u. überschüssiger rauchender Schwefelsäure bei 200—245° erhalten; aus diesem wurden zunächst die Kalksalze und dann die Kaliumsalze dargestellt. Das Hauptproduct ist die α-Benzoldisulphosäure, $C_6(SO_3H)H(SO_3H)H_3$, entsprechend der Isophtalsäure und dem Resorcin. (Die üblichen Bezeichnungen Meta und Para für die α- und β-Reihe sind in der ganzen Abhandlung mit einer gewissen Absichtlichkeit vermieden.) Die β-Säure, $C_6(SO_3H)H_3(SO_3H)H_3$, entsprechend der Terephtalsäure und dem Hydrochinon, bildet nur einen relativ geringen Antheil der Rohmasse und ihre Menge nimmt etwas zu, wenn man die Schwefelsäure auf das Benzol länger und bei höherer Temperatur einwirken lässt. Die beiden Kaliumsalze müssen mechanisch getrennt werden. Das α-Salz bildet grosse wohlausgebildete Prismen, das β-Salz dagegen dünne, etwas gefärbte Blättchen von unregelmässiger Form. Beide Salze haben indessen die gleiche Zusammensetzung $C_6H_4S_2O_6K_2 + H_2O$. Die aus den Kaliumsalzen durch überschüssige Schwefelsäure abgeschiedenen und durch Alkohol ausgezogenen freien Säuren sind sehr zerfliessliche, krystallinische Massen. Durch Sättigung wurde bereitet:

1. Aus der α-Säure: Das Barytsalz, $C_6H_4S_2O_6Ba + 2H_2O$. Grosse Prismen, wovon 100 Thle. Wasser bei 100° 44,24 Thle. lösen. Das Bleisalz, $C_6H_4S_2O_6Pb + 2H_2O$, dem vorigen sehr ähnlich; 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 86,2 Thle. entwässerten Salzes. Das Natronsalz, $C_6H_4S_2O_6Na_2 + 4H_2O$; farblose Nadeln. Das Kupfersalz, $C_6H_4S_2O_6Cu + 6H_2O$; blaue Nadeln. Beide, sowie auch das Cadmiumsalz, in kaltem Wasser sehr löslich und schwierig wohl krystallisirt zu erhalten.

2. Aus der β-Säure: Das Barytsalz, $C_6H_4S_2O_6Ba + H_2O$. Krystallkrusten, viel weniger löslich als das α-Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° nur 7,19 entwässerten Salzes Salzes. Das Bleisalz, $C_6H_4S_2O_6Pb + H_2O$. Warzenförmig vereinigte Körner, von welchen 100 Thle. Wasser bei 26° 24,9 Thle. lösen. 100 Thle. Wasser lösen ferner bei 100° 105,7 Thle. des entwässerten α-Kaliumsalzes, dagegen nur 66,6 Thle. des β Salzes.

Die entsprechenden *Dicyanbenzole*, $C_6H_4(CN)_2$, wurden durch Destillation der Kaliumsalze mit Ferrocyankalium oder mit Cyankalium erhalten. Das bei 156° schmelzende α-Dicyanür lieferte mit Kalihydrat Isophtalsäure, das bei 222° schmelzende β-Dicyanür dagegen Terephtalsäure Die Kaliumsalze, mit PCl_5 behandelt, liefern die entsprechenden Dichlorüre, $C_6H_4(SO_2Cl)_2$, welche letzteren durch concentrirtes Ammoniak in die beiden Diamide, $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$, umgewandelt werden. α Dichlorür, grosse farblose, bei 63° schmelzende Prismen. β-Dichlorür, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 131°. α-Diamid, der Benzoësäure ähnliche, bei 229° schmelzende Nadeln. Die Reduction der Dichlorüre mittels Zinn- und Salzsäure führte zu den zwei isomeren Thiophenolen, $C_6H_4(SH)_2$. α Dithiophenol (Thioresorcin), nadelige Krystallmasse, bei 27,1° schmelzend und bei 245° destillirend. β-Dithiophenol (Thiohydrochinon). Sechsseitige Täfelchen, welche bei 95° schmelzen. Das α-Dithiophenol, sowie das entsprechende Dichlorür, sind mit den von Pazschke (1870) beschriebenenen Verbindungen identisch. Beide Kaliumsalze, oberhalb 230° mit Kali geschmolzen, liefern das Resorcin, so dass man annehmen muss, das der β-Säure entsprechende Hydrochinon verwandle sich bei der hohen Temperatur in das isomere Resorcin. (Gazz. Chim.; Ber. Chem. Ges. **9**. 583.)

W. Körner, Ueber die *Constitution der Veratrinsäure und des Veratrols*. Verf. hat Veratrinsäure mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen und dabei Protocatechusäure erhalten. Beim Erhitzen von Veratrinsäure mit Jodwasserstoff auf 150—160° erhielt er ausserdem noch eine geringe Menge von Methylprotocatechusäure und reichliche Mengen von Jodmethyl. Veratrinsäure ist hiernach Dimethylprotocatechusäure, $C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\CO.OH\end{cases}$, und das daraus bei der trockenen Destillation, unter Abgabe von CO_2, entstehende *Veratrol* ist *Dimethylpyrocatechin*, $C_6H_4(O.CH_3)_2$. Verf. hat aufs Neue die Dimethylcatechusäure aus Catechusäure dargestellt und das gereinigte, bei 179,5° schmelzende Product in der That mit Veratrinsäure identisch befunden. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf eine Lösung von Protocatechusäure in Methylalkohol wurde zunächst Methylveratrat erhalten, welches bei 58° schmilzt und durch verdünnte Kalilauge leicht verseift wird. Weder Veratrinsäure noch Veratrol gaben Färbung mit Eisenchlorid. Wenn Kolle bei der Destillation seiner Dimethylprotocatechusäure ein eisenfärbendes Product erhalten habe, so könne dies davon herrühren, dass seine Säure ein Monomethylderivat enthalten habe, oder auch wohl davon, dass unter gewissen Verhältnissen das Veratrol $C_6H_4(O.CH_3)_2$, etwa in die isomere Verbindung $C_6H_3|CH_3.OH.OCH_3$ überzugehen vermöge. Untersuchungen bezüglich einer solchen Umwandlung sind im Gange, ebenso Untersuchungen über die Isomerien der Veratrinsäure, namentlich über die entsprechenden Derivate der Oxysalicylsäuren. (Gazz. Chim.; Ber. Chem. Ges. **9**. 582.)

M. Salzmann und **H. Wichelhaus,** Ueber *Trinaphtylendiamin*, $(C_{10}H_6)_3N_2$. Dasselbe entsteht, wenn man gleiche Moleküle Naphtylamin, salzsaures Naphtylamin und Nitronaphtalin im geschlossenen Rohre 3—4 Stunden auf 190—220° erhitzt. Die Basis stellt ein amorphes blauschwarzes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1170.)

W. H. Perkin, Ueber *Anthrapurpurin*. (Journ. Chem. Soc. **29**. 851; C.-Bl. 1876. 355.)

E. Schmidt und **R. Köppen**, Zur Kenntniss des *Veratrins:* Krystallisirtes Veratrin, isomere Modificationen des Veratrins, käufliches Veratrin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1115.)

E. v. Gerichten, Ueber *Apiin*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1121.)

G. H. Beckett und **C. R. A. Wright**, Ueber die *Einwirkung organischer Säuren und deren Anhydride auf natürliche Alkaloide*. 5. Thl. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Opiumbasen, Strychnin und die Cinchonalkaloide. (Journ. Chem. Soc. **29**. 652; C.-Bl. 1876. 373.)

H. Ludwig, Die *Eiweisskörper*. Eine kritische Bearbeitung der Angaben über diese Substanzen. (N. Rep. Pharm. **25**. 385.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Béchamp, Ueber die *Mikrozymen der gekeimten Gerste und der süssen Mandeln als Erzeuger der Diastase und der Synaptase*. (C. r. **83**. 258.)

A. Béchamp, Ueber die physiologische Theorie der Gährung mit Bezug auf die Untersuchungen von Pasteur und Joubert über die *Gährung des Harns* (siehe S. 648). (C. r. **83**. 283.)

J. Béchamp, Ueber *Reduction von Salpetersäure und Oxydation von Essigsäure* mit gleichzeitiger *Entstehung von Alkohol* unter dem Einflusse gewisser Mikrozymen. (C. r. **83**. 158.)

L. Fremy, Ueber die *intracellulare Bildung des Alkoholfermentes*. (C. r. **83**. 180.)

L. Pasteur antwortet hierauf. (C. r. **83**. 182.)

L. Pasteur, Ueber die *Gährung der Früchte* und die *Diffusion der Hefekeime*. (C. r. **83**. 171.)

E. Durin, Ueber die *„Cellulosegährung" des Rohrzuckers*. Vf. hat schon seit 1868 zu wiederholten Malen in dem Safte der Zuckerrübe die Abscheidung weisser, ziemlich harter Krümchen beobachtet, deren Urspsung er sich nicht erklären konnte. Der erste Gedanke war, diese Abscheidungen nicht als ein Product des Zuckers, sondern vielmehr als eine Verdichtung des Protoplasmas der Zuckerrübe zu betrachten. Ungefähr 50 Hektolit. einer neutralen Melasselösung aus einer deutschen Fabrik wurden in einem Holzbottich, der als Behälter für Rübensaft gedient hatte, und dessen Wände noch mit einer schwachen Schicht organischen Absatzes bedeckt waren, bereitet. 12 Stunden darnach war die ganze Flüssigkeit in eine gallertartige Masse verwandelt, welche aus unlöslichen, in einer schleimigen Flüssigkeit schwimmenden Krümchen bestand. Die letzteren wurden durch Waschen mit viel Wasser getrennt. Da hier von einer Bildung derselben aus Protoplasma nicht die Rede sein konnte, so lag ein eigenthümlicher Fall von Transformation des Zuckers vor. In der Zuckerrübe sowohl als auch in der Melasse musste sich demnach ein eigenthümliches Ferment befinden, welches die Umwandlung des Zuckers in eine feste, in Wasser unlösliche Substanz bewirkte. Ihrem Aussehen nach hätten die Krümchen eine pectinartige Substanz sein können, aber ihre Unlöslichkeit selbst in siedendem stark alkalischem Wasser zeigte das Gegentheil. Sie besassen vielmehr alle Eigenschaften der Cellulose; durch langes Kochen in verdünnter Schwefelsäure verwandelten sie sich in Dextrin und darauf in Glykose; sie gaben mit Salpetersäure erhitzt Oxalsäure, waren unlöslich in gewöhnlicher starker Salpetersäure, gaben in geeigneter Weise behandelt Pyroxyl und wurden endlich durch Schweitzer'sche Flüssigkeit gelöst. Die schleimige Flüssigkeit, in welcher die Krümchen schwammen, wurde mit 96proc. Alkohole versetzt und schied eine amorphe, weisse, elastische kautschukähnliche Masse ab. Dieselbe wurde nach wiederholtem Waschen mit Alkohol getrocknet und zeigte ganz dieselben Eigenschaften wie die Krümchen. Sie unterschied sich von denselben nur durch ihren physikalischen Zustand. Die Mutterlauge, welche ursprünglich nur Rohrzucker enthielt, zeigte jetzt beträchtliche Mengen von Lävulose. Die relativen Mengen, in denen jene Substanzen auftreten, sind je nach Art der ursprünglichen Flüssigkeit verschieden. Mitunter bilden sich von der schleimigen Varietät nur Spuren, während die ganze Cellulose in Krümchen besteht; in anderen Fällen umgekehrt.

Diese „Cellulosegährung" ist keine Schleimgährung. Der Rohrzucker scheint dabei nach der Gleichung

$$2(C_{12}H_{22}O_{11}) = C_{12}H_{20}O_{10} + C_{12}H_{24}O_{12}$$

in Cellulose und Lävulose zu zerfallen. Kohlens. Kalk begünstigt die Cellulosegährung, nicht nur, weil er den Saft neutral hält, sondern auch noch durch eine besondere Wirkung. Kohlens. Barium und Magnesium sowie Chlorcalcium verhindern sie, Ammoniaksalze und Nitrate beeinträchtigen sie, indem sie die Bildung von Schimmelpilzen begünstigen. Die Entstehung der Krümchen erfolgt im Lichte rascher als in der Dunkelheit. — Das Ferment besitzt eine diastatische Natur: Eine 10proc. Lösung aus reinem Zucker, in welcher frisch bereitete Diastase und frisch gefällter kohlensaurer Kalk vertheilt wurden, ging in die schleimige Cellulosegährung über. Man unterbrach dieselbe und fand nachher noch 5,1 p.c.

krystallisirbaren Zucker, 2,440 p. c. Lävulose und 2,226 p. c. durch Alkohol fällbare Cellulose. Durch 4stündiges Kochen wurden die Eigenschaften der Diastase nicht verändert; die für die Gährung günstigste Temperatur scheint 30° zu sein. (C. r. **83.** 128.)

L. Pasteur bemerkt hierzu, dass er schon bei einer früheren Untersuchung über *Schleimgährung*, von der er nur einen Auszug im J. 1861 veröffentlichte, gefunden hat, dass man zwei Schleimgährungen unterscheiden muss, welche durch zwei verschieden organisirte Fermente hervorgerufen werden. Das eine bildet sehr kleine Körnchen, das andere hat fast die Grösse der Bierhefe und tritt in mehr oder weniger regelmässig geformten Zellen auf. Das erstere gab schleimige Substanz, Mannit und Kohlensäure; das andere schleimige Substanz ohne Mannit. Wahrscheinlich bringt das letztere die von Durin bebachtete Spaltung des Zuckers hervor. (C. r. **83.** 176.)

H. Ch. Bastian, *Einfluss physikalisch-chemischer Kräfte auf die Gährungserscheinungen.* Vf. giebt an, dass er in gekochtem Harne, der durch kohlensaures Kalium neutralisirt war, bei Gegenwart von Sauerstoff Gährung unter Entstehung von Bakterien beobachtet habe. Er behauptet, alle Vorsichtsmaassregeln angewendet zu haben, um atmosphärische Keime vollkommen auszuschliessen. Hiernach stehen die Resultate in vollkommenem Widerspruche mit der Theorie der Keime. Er schliesst: Tyndall, welcher ein Vertheidiger dieser Theorie ist, hat selbst erklärt, dass man immer Bakterien und deren Keime zerstört, wenn man eine Flüssigkeit, in der solche enthalten sind, 1 oder 2 Minuten auf 100° erhitzt. Nun aber hat er (Verf.) in einer solchen Flüssigkeit, welche durch Sieden steril gemacht worden war, bei angemessener Temperatur, nach Sättigung der freien Säure und Hinzufügung von Sauerstoff, Bakterien auftreten sehen, und daher sei hier die Gährung ganz unabhängig von den in der Atmosphäre enthaltenen Keimen eingetreten. (C. r. **83.** 159.)

L. Pasteur bemerkt hierzu, dass die Beobachtung Bastian's über das *Auftreten von Bakterien in gekochtem, alkalisch gemachtem Harne* vollkommen richtig ist u. dass er selbst diese Beobachtung bereits im J. 1862 gemacht und veröffentlicht habe. Der einzige Unterschied sei der, dass Bastian die Beobachtung nicht bei 25—30°, sondern bei 50° gemacht habe. In den Thatsachen stimmen also Beide überein, nicht aber in der Erklärung. Denn wenn Bastian aus seinen Versuchen schliessen zu können meint, dass die Bakterien hier durch Urzeugung unter dem „Einflusse physikalisch-chemischer Kräfte" entstanden seien, so erwidert Pasteur dagegen, der Versuch beweise nichts weiter, als dass die Keime der Bakterien der Siedetemperatur widerstehen etc. (C. r. **83.** 176.)

Bastian, Ueber die *Gährung des Urins.* Verf. widerspricht den obigen Einwänden Pasteur's und führt Mehreres zur Stütze seiner Ansicht an. (C. r. **83.** 362.)

Tyndall, Bemerkung in Bezug auf Bastian's Mittheilungen über die *Urzeugung von Bakterien* (s. o.). Vf. weist die ihm von Bastian zugemuthete Zeugenschaft für die Genauigkeit von Bastian's Versuchen entschieden zurück, spricht sich mit vollster Ueberzeugung für die von Pasteur (s. o.) geltend gemachten Argumente aus. (C. r. **83.** 364.)

L. Pasteur, indem er ebenfalls auf Bastian's Einwände antwortet, weist ihm Irrthümer nach. (C. r. **83.** 377.)

Bastian antwortet nochmals hierauf. (C. r. **83.** 488.)

W. Koukol-Yasnopolsky, Ueber die *Fermentation der Leber unter Bildung von Indol.* Verf. brachte Leber und Muskeln in Wachs von 105°, über den noch Terpentin gegossen wurde. Nach 14—20 Tagen zeigten sich die Organe bei der Untersuchung übelriechend, erweicht, zerreisslich und offenbar faulend. Als Zersetzungsproducte konnten bei der Leber Tyrosin und Pepton, bei den Muskeln Pepton, Indol, wenig Tyrosin und Spuren von Essigsäure nachgewiesen werden. In der Leber und in den Muskeln fanden sich reichlich Bakterien, deren Keime somit schon in den Organen präformirt gewesen sein müssen. Diese Beobachtung stimmt mit denen Ziegel's und Billroth's überein und auch die vielfachen Angaben von Béchamp über Fermentationen in den Geweben und die denselben zu Grunde liegende Mikrozymen erhalten dadurch Bestätigung. An grösseren Mengen von Leberbrei wurden die Producte bei der Fäulniss unter Luftabschluss näher untersucht, ohne auf die Ausschliessung von Keimen besondere Rücksicht zu nehmen. Die Producte sind im Wesentlichen dieselben, wie bei der Fäulniss unter Luftzutritt: Kohlensäure, Leucin, Tyrosin, Pepton; in einem Versuche Indol. Die Menge des unzersetzten Eiweiss war sehr gering; in einem Falle nur 1,75 Grm. trocken an ca. 1 Kilogrm. frische Leber. Die Fette waren vollständig zersetzt, Palmitinsäure und Stearinsäure waren nachweisbar, Glycerin dagegen nicht. Die Menge der gebildeten fetten Säuren war stets nur gering. Asparaginsäure und Glutaminsäure fanden sich nicht — vermuthlich sind sie unter NH_3 Abgabe zerfallen. — Die Bildung von Indol tritt auch im wässrigen Auszug von Pankreas bei 38—40° in einigen Tagen ein; bei Zusatz von Alkali schon in 12—18 Stunden. Auch die Auszüge aus anderen Organen geben, alkalisch gemacht, nach einigen Tagen Indol, das bei fortgesetzter Fäulniss wieder zu verschwinden scheint. Ebenso entsteht nach den Versuchen des Vf's. Indol beim Erhitzen von Fibrin mit Wasser auf 180° neben Tyrosin. (Pflüger's Arch. **12.** 79; Med. C.-Bl. **14.** 384.)

Cousté, Ueber den Gebrauch des *Chlorcalciums zum Besprengen der Strassen.* Verf. bemerkt, indem er auf die Mittheilung von Houzeau über denselben Gegenstand (S. 616) Bezug nimmt, dass er schon seit einer Reihe von Jahren und immer mit gutem Erfolge Chlorcalcium zu dem genannten Zwecke angewendet habe. Im Mai 1854 blieben die Wirkungen einer einmaligen Sprengung mit 250 Grm. Salz auf den Quadratmeter noch nach 2 Monaten sichtbar. Im J. 1855 besprengte er den Platz vor dem Ausstellungsgebäude und benutzte hierzu die Rückstände aus einer Mineralwasserfabrik. Es wurden 150 Grm. per Quadratmeter angewendet. Die Versuche in den Jahren 1856—1863 fortgesetzt und immer mit gleich günstigem Erfolge. (C. r. **83.** 395.)

7. Analytische Chemie.

F. Soxhlet, Ein *Zersetzungsgefäss zum Knop'schen Azotometer.* Dasselbe besteht aus einer U-Röhre mit ungleich weiten Schenkeln; der engere Schenkel fasst 30 C.-C. und dient zur Aufnahme von 20—25 C.-C. der Ammoniaksalzlösung; der zweite, gleich lange, aber weitere, circa 80—100 C.-C. fassende Schenkel zur Aufnahme von 40—50 C.-C. bromirter Lauge. Der untere gebogene Theil, welcher beide Schenkel vereinigt, besteht aus einem kurzen, nur 5 Mmtr. weiten Rohre. Dasselbe wird zuvor mit Quecksilber gefüllt, damit die Lösungen sich nicht mischen. Die beiden Schenkel verengen sich nach oben hin zu 1 Cmtr. weiten, 4 Cmtr. langen angesetzten Röhren, die flach abgeschliffen sind; durch diese erfolgt die Füllung beider Schenkel mittels Pipetten. Zum U-Rohre passt ein Gabelrohr, dessen Schenkel genau so weit von einander abstehen, wie die Ansatzröhren des ersteren; sie sind aus demselben Glasrohre gemacht, so dass sie auch ganz gleiche Weite wie jene haben. Durch zwei Stücke Kautschukschlauch werden U- und Gabelrohr so mit einander verbunden, dass die Schenkel beider, knapp an einander stossend, sich vereinigen. Das offene Rohrstück des Gabelrohres wird dann in geeigneter Weise, mittels Kautschukschlauchs, mit der Messvorrichtung verbunden. Soll die Entwickelung vor sich gehen, so neigt man das bis dahin annähernd in verticaler Lage erhaltene U-Rohr nach der Seite des mit bromirter Lauge gefüllten Schenkels; das Quecksilber fliesst nach dieser Seite und öffnet, je nach der Neigung, mehr oder weniger der Ammoniaksalzlösung den Weg zur bromirten Lauge, und die entwickelten Gasblasen treten, eine Laugenschicht passirend, in das Messrohr. Es bleibt nur ein kleiner Theil der Salzlösung im engeren Schenkel und in dem Verbindungsstücke zurück, den man durch rasches und starkes Neigen auf die, der bisherigen entgegengesetzte Seite, mit der Bromlauge vereinigt. Das Schütteln zum Schlusse lässt sich sehr gut durch energisches, stossweises Auf- und Abwärtsbewegen des U-Rohres in verticaler Richtung ausführen. Die Temperaturausgleichung bei diesem Zersetzungsgefässe geschieht ungemein rasch, vor der Zersetzung in der Regel schon in einer Minute. Sinkt der Apparat nicht von selbst in das Kühlwasser ein, so beschwert man ihn mittels eines zusammengerollten Bleirohres. Der Quecksilberverbrauch, in Folge Oxydation des Quecksilbers durch die Bromlauge, ist ein nicht in Betracht kommender, wenn man die Berührung beider Körper nicht länger als nothwendig stattfinden lässt. Das von dem Verf. verwendete Azotometer ist im Uebrigen dem P. Wagner'schen nachgebildet, mit dem Unterschiede, dass er Mess- und Zersetzungsgefäss sammt verbindendem Kautschukschlauche in einem mit Wasser gefüllten Glascylinder untergebracht hat. Ausserdem hat er in die obere Oeffnung der Messbürette ein Rohr mit Glashahn eingepasst, an das unterunterhalb des Glashahns T-förmig ein kurzes Glasrohr gelöthet ist; an dieses horizontale Röhrchen wird mittels Kautschukschlauches der Zersetzungsapparat angehängt. Durch Oeffnen des Hahnes wird die Communication mit der äusseren Luft hergestellt; im anderen Falle besteht immer nur Verbindung zwischen Zersetzungsgefäss und Messvorrichtung. (Landw. Vers.-St. **19.** 227.)

F. Stohmann, Ueber *Wasserbestimmungen mittels des Respirationsapparates.* (Landw. Vers.-St. **19.** 81.)

H. Kolbe, *Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit.* Nur krystallisirte, absolut reine Salicylsäure soll für inneren Gebrauch, sei es als Arzneimittel oder zur Haltbarmachung von Wein, Bier, Früchten etc., verwendet werden. Die weniger reine Säure, welche meist einen fremden Beigeschmack hat, kann bei fortgesetztem Gebrauche, zumal bei Verabreichung grösserer Dosen, der Gesundheit nachtheilige Wirkungen üben. Wenn manche Aerzte gegen die Salicylsäure eingenommen sind, weil sie davon keine guten Erfolge gehabt haben, so rührt das in den meisten Fällen daher, dass in den Apotheken nicht das reine Präparat, sondern statt der krystallisirten die präcipitirte Salicylsäure dispensirt war. Vf. führt verschiedene von ihm beobachtete Fälle an, wo solches geschah. Durch folgendes sehr einfaches Verfahren ist Jedermann leicht im Stande, die Qualität der käuflichen Salicylsäure zu beurtheilen. Man löst eine kleine Menge, 1/2 Grm., in etwa der zehnfachen Menge starken Alkohols, giesst die klare Lösung in ein Uhrglas und lässt bei gewöhnlicher Lufttemperatur langsam verdunsten. Die dann zurückbleibende Salicylsäure bildet rings um den Rand des Uhrglases einen Ring von schön efflorescirten Krystallaggregaten. Diese

efflorescirte Masse ist rein weiss, wenn die Salicylsäure ganz rein und umkrystallisirt war, aber gelblich oder gelb bei der blos präcipitirten Säure. Ist sie bräunlich oder braun, dann ist das Präparat, auch wenn es als Pulver weiss und äusserlich rein erscheint, als schlecht zu verwerfen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 143.)

8. Technische Chemie.

E. E. Olcott, Der *Hunt- und Douglas-Process* auf dem Ore Knop Kupferwerke, Ashe County, N. C. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 287.)

G. Flourens, Ueber die *Krystallisation des Zuckers*. Seit den alten Untersuchungen von Dutrone sind über die Krystallisation des Zuckers keine bedeutenderen Arbeiten wieder erschienen, und die Tafeln, welche der Genannte über die Siedetemperaturen der reinen Zuckerlösungen und die Quantitäten, welche dieselben beim Erkalten abscheiden, gegeben hat, sind ungenau. D. ging bei seinen Untersuchungen von folgenden Annahmen aus: Bei 27,5° C. geben 3 Thle. Wasser und 5 Thle. Zucker eine gesättigte Lösung; der Siedep. dieses Syrups ist 103,89°. Er nahm nun, was ganz irrig ist, an, dass, wenn man diese Lösung verdampft, wodurch sich der Siedep. progressiv steigert, und dann wieder auf 27,5° abkühlt, eine Quantität Zucker abgeschieden wird, welche gleich der des verdampften Wassers ist. Die Zusammensetzung dieser Zuckerlösung ist 63,5 p. c. Zucker und 36,5 Wasser. Vf fand, dass der bei 27,5° gesättigte Syrup aus 67,7 p. c. Zucker und 32,3 Wasser besteht; er zeigt am Baumé'schen Aräometer 35,9° oder 36,46° bei 15°. Sein Siedepunkt ist 104,7°. Vf. hat nun Folgendes bestimmt:

1. Den Gehalt der gesättigten Zuckerlösung zwischen 0 und 100° C.; 2. die Grade am Aräometer nach B. und am Densimeter von Gay-Lussac für diese Syrupe bei den Beobachtungstemperaturen und bei 15° C. (Tabelle I); 3. die Siedepunktstemperaturen bei gewöhnlichem Luftdrucke (Tabelle II). Das angewandte Aräometer entsprach der von Gay-Lussac entworfenen und von Collardeau publicirten Dichtigkeitstafel; sein Modul war 144,3, d. h. wenn n der Grad am Baumé'schen Aräometer ist, so ist die Dichte $D = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$.

Tabelle I.

Temperat.	Zuckergehalt p. c.	Grade am Baumé'schen Arom. bei der Beobachtungstemp.	Grade am Baumé'schen Arom. bei 15° C.	Grade am Densim. v. Gay-Lussac bei der Beobachtungstemp.	Grade am Densim. v. Gay-Lussac bei 15° C.
0°	64,70	35,30°	34,60°	132,35°	131,50°
5	65,00	35,35	34,90	132,43	131,90
10	65,50	35,45	35,20	132,55	132,25
15	66,00	35,50	35,50	132,60	132,60
20	66,50	35,60	35,75	132,75	132,90
25	67,20	35,80	36,25	133,00	133,55
30	68,00	36,00	36,70	133,25	134,05
35	68,80	36,20	37,10	133,50	134,60
40	69,75	36,40	37,50	133,75	135,10
45	70,80	36,75	38,10	134,10	135,90
50	71,80	37,10	38,70	134,60	136,60
55	72,80	37,50	39,30	135,10	137,40
60	74,00	37,90	39,90	135,60	138,20
65	75,00	38,30	40,55	136,15	139,10
70	76,10	38,60	41,10	136,50	139,80
75	77,20	39,00	41,70	137,00	140,60
80	78,35	39,30	42,20	137,40	141,30
85	79,50	39,65	42,80	137,90	142,20
90	80,60	39,95	43,30	138,20	142,90
95	81,60	40,10	43,70	138,50	143,40
100	82,50	40,30	44,10	138,75	144,00

Tabelle II.

Siedetemp.	Grade am Baumé'schen Aräom. bei der Beobachtungstemperatur	Grade am Baumé'schen Aräom. bei 15° C.	Grade am Densim. von Gay-Lussac bei der Beobachtungstemperatur	Grade am Densim. von Gay-Lussac bei 15° C.
104,5°	32,20°	36,25°	128,72°	133,50°
105	33,20	37,25	129,80	134,80
105,5	34,20	38,30	131,06	136,13
106	35,00	39,10	132,00	137,20
106,5	35,50	39,65	132,60	137,80
107	36,00	40,15	133,25	138,55
107,5	36,50	40,70	133,85	139,25
108	37,00	41,10	134,50	139,85
108,5	37,50	41,75	135,10	140,80
109	37,90	42,10	135,62	141,20
109,5	38,25	42,50	136,07	141,80
110	38,50	42,80	136,40	142,15
110,5	38,75	43,00	136,70	142,45
111	39,00	43,30	137,00	142,90
111,5	39,30	43,65	137,40	143,35
112	39,60	44,00	137,70	143,80
112,5	39,80	44,20	138,10	144,15
113	40,00	44,40	138,35	145,00
114	40,30	„	138,75	„
115	40,60	„	139,15	„
116	40,90	„	139,55	„
117	41,20	„	140,00	„
118	41,45	„	140,30	„
119	41,65	„	140,60	„
120	41,90	„	140,85	„
125	42,80	„	142,15	„
130	43,50	„	143,15	„

Ueber 43,50° B. lässt sich eine aräometrische Beobachtung in der Kälte nicht mehr ausführen wegen der Dickflüssigkeit des Syrups. (C. r. **83.** 150.)

A. Sobrero, Ueber die *Fabrication des Dynamits.* (C. r. **83.** 350.)

Kleine Mittheilungen.

Das gediegene Kupfer am Lake Superior (Obernsee) und dessen Gewinnungsmethode, von W. P. Blake. Das Vorkommen einer ausserordentlich grossen Quantität reinen Kupfers hat dem Gruben-Districte am Lake Superior einen in der ganzen Welt verbreiteten Ruf gegeben. Die ersten von daher gebrachten Kupfermassen erregten die grösste Aufmerksamkeit und fesselten das Interesse der Bergbautreibenden an die wenigen ausgezeichneten Gruben, auf denen sie gewonnen waren. Es mag auch jetzt noch nicht allgemein bekannt sein, dass fast alle Gänge, auf denen ein Betrieb Statt findet und die den Trapp-Felsrücken geradezu quer durchsetzen, Massen von gediegenem Kupfer enthalten, und dass davon beständig bedeutende Quantitäten gewonnen werden.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wurde die grösste zusammenhängende Masse im J. 1857 zu Minnesota gefunden, deren Gewicht verschieden zu 420 und 470 Tons angegeben wird. Ihre Länge war etwa 45 Fuss, ihre Breite 22 Fuss und ihre grösste Dicke 8 Fuss. Alle diese Massen sind sehr unregelmässig geformt u. haben eine zerrissene Gestalt; gewöhnlich wechselt ihre Dicke von einem Fuss bis zu wenigen Zollen ab, und sie winden sich durch die Gänge hindurch, bis sie sich wieder zu grossen Massen vereinigen. Der Art war der Charakter einer Masse, die in der Phönixgrube, einer der ältesten Gruben am Lake Superior, gefunden wurde und die zusammen 600 Tons wog. Aber sie bestand aus einer Anzahl kleinerer Massen, die mehr oder weniger durch Adern mit einander verbunden waren, und wovon die grösste Masse über 200 Tons wiegen mochte. Eine ähnliche Anzahl solcher Massen, die zusammen etwa 600 Tons wiegen, wurde in der Minnesota-Grube gewonnen.

Einige von den Massen der Phönixgrube waren 4 bis 5 Fuss dick und bestanden aus solidem gediegenen Kupfer. Die Cliffgrube lieferte Massen von 100 bis 150 Tons pro Stück. Eine Masse

von 40 Tons wurde in diesem Jahre ausser anderen zahlreichen Blöcken von etwa 8 Ctr. Gewicht gewonnen. Diese Grube und die Centralgrube liefert jetzt solcher Massen im Ueberflusse.

Es ist durchaus unmöglich, solche grosse Massen gediegenen Metalles auszuhauen, zu bohren oder zu zerbrechen. Die Methode ihrer Gewinnung ist folgende: der Bergmann höhlt einen schmalen Schlitz oder eine Kammer an der einen Seite der Kupfermasse aus und legt dabei so viel als möglich die ganze Oberfläche derselben bloss. Sie ist gewöhnlich sehr fest und innig mit der Gangart oder mit den unregelmässigen Ueber- oder Unterablagerungen verwachsen. Wenn sie nicht durch Hebel weggerückt werden kann, muss eine Kammer, die gleich hinter der Masse beginnt, ausgehöhlt werden, und zwar gross genug, um von 5 bis zu 20 und mehr Pulverfässchen aufnehmen zu können. Auf der Cliffgrube sind z. B. mit einer Charge von 21 Fässchen Pulver 200 Tons Kupfer gewonnen. Beutel mit Sand werden zum Verschlusse benutzt u. der Zugang ist mit losem Schmant geschlossen. Nach der Pulverentzündung ist der Bau mit schlechter Luft angefüllt und darf deshalb der Sicherheit wegen nicht vor 4 Stunden nach dem Schusse wieder betreten werden.

Die Kupfermasse ist zu gross, um ohne Weiteres an die Oberfläche gebracht zu werden, und ist daher in Stücke zu zerhauen. Die Kupferhauer, wie man sie nennt, theilen dabei die Masse in viereckige Blöcke von angemessener Grösse ab. Das Kupferhauen ist eine besondere Kunst und erfordert ausgezeichnete Geschicklichkeit und Erfahrung; gewöhnliche Bergleute, so geschickt sie sonst auch sein mögen, können doch ohne lange Uebung das Kupfer nicht zerkleinern. Die Werkzeuge, welche dazu gebraucht werden, sind einfache schmale Meissel und gewöhnliche Hämmer. Die Meissel gleichen in ihrer Gestalt den Werkzeugen der Drechsler. Sie sind von einfachen Eisenstangen und halb von Stahl angefertigt, etwa 2 Zoll breit, 18 Zoll lang und keilförmig abgeschärft, um zum Einhauen geeignet zu sein, und wie bei den gewöhnlichen Kaltmeisseln ist die scharfe Kante etwas breiter als die Stange. Der Hauer hält den Meissel und zwei Männer schlagen darauf. Ein dünner Kupferspan oder Schnitzel wird auf diese Weise aus der Kupfermasse herausgearbeitet, wodurch sich eine Spalte in derselben bildet. Diese Arbeit wird so lange wiederholt, bis die Spalte wenig über einen halben Zoll weit wird und sich durch die ganze Masse erstreckt. Die auf diese Weise ausgehauenen Kupferschnitzel sind lange schmale Streifen, etwa nur halb so breit als die Furche, welche sie gebildet haben, da das Metall durch die Gewalt des Schlages verdichtet wird.

Diese Arbeit geht natürlich langsam von Statten, ist sehr beschwerlich und kostet contractlich 12 Doll. für den Quadratfuss. Bei diesem Accordlohne verdienen die Hauer 2 Doll. pro Tag.

Es ist nicht räthlich, Massen zu bearbeiten, die über 6 Tons wiegen. Solche Massen, wenn sie zu Tage gebracht sind, werden auf trockne tannene Balken aufgeschlichtet, u. nachdem man davon eine gehörige Anzahl aufgehäuft hat, zündet man die Holz-Unterlager an, wodurch der ganze Haufen in Rothglühhitze versetzt wird und sich die anhängenden bedeutenden Quantitäten von Ganggestein ablösen, die in den einzelnen Höhlungen verborgen sind. Dieses Ganggestein besteht hauptsächlich aus Calcit, der nach der Abkühlung mürbe geworden ist und durch starkes Aufschlagen auf die Kupferplatten davon abspringt. Die Kupfermassen werden dann gewogen, gezeichnet und eingetragen, wonach sie den Schmelzwerken zugesendet und in Flammöfen raffinirt werden. (B.- und H.-Ztg. **35.** 253.)

Gefahrlose Bereitungsweise des Nitroglycerins und des knallsauren Silberoxydes für Vorlesungsversuche, von R. Böttger. Um das Nitroglycerin in ganz kleinen Dosen auf eine völlig gefahrlose Weise zu bereiten, verfährt man in der Art, dass man einige Grm. wasserfreies, vollkommen reines Glycerin in ein stark abgekühltes (mit einer Kältemischung umgebenes) in einem Reagensglase befindliches Gemisch von 1 Raumtheil concentrirtester Salpetersäure (1,52 spec. Gew.) und 2 Raumthln. stärkster Schwefels. (1,83 spec. Gew.) einträgt und dann sogleich, ohne Zeitverlust, d. h. möglichst schnell, das Ganze in eine grössere Menge kalten Wassers schüttet. Hier sieht man dann das gebildete Nitroglycerin, Oeltropfen ähnlich, als specifisch schwere Flüssigkeit zu Boden sinken; süsst man es hierauf einige Male durch Decantirung mit erneuertem Wasser und schliesslich mit einer schwachen Sodalösung aus, entwässert es mit einigen Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums, dann erhält man es in einer solchen Reinheit, dass es sich ohne alle Gefahr willkürlich lange, ohne eine Zersetzung zu erleiden, zu Vorlesungsversuchen aufbewahren lässt. Was die gefahrlose Bereitungsweise von knallsaurem Silberoxyde zu einem ähnlichen Zwecke betrifft, so löst man einige Gramme fein zerriebenen Höllenstein in einer geräumigen Porcellanschale in ganz schwacher Salpetersäure auf, fügt, wenn die Auflösung bei gelinder Wärme erfolgt ist, nach deren gänzlichem Wiedererkalten etwas starke rauchende Salpetersäure hinzu und hierauf in kleinen Antheilen wasserfreien Alkohol. Der Inhalt der Schale fängt dann fast augenblicklich an, in ein schwaches Sieden zu gerathen, unter Entwickelung von Salpeteräther-dämpfen; man mässigt, falls das Sieden zu heftig werden sollte, dasselbe durch ferneren Zusatz kleiner Mengen Alkohols und überlässt endlich das Ganze sich selbst, bis das Sieden aufgehört, füllt die Schale dann (unter Vermeidung jeglicher Reibung) ganz voll mit kaltem Wasser, wäscht das auf dem Boden der Schale sich angesammelte schneeweisse pulverförmige Präparat einige Male mit Wasser unter Zuhülfenahme einer Spritzflasche auf einem Papierfilter aus und vertheilt es schliesslich in noch feuchtem Zustande in kleine, ca. erbsengrosse Häufchen auf doppelte Lagen von Fliesspapier. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a./M. 1874./75. 18.)

Ueber die Schwefelgewinnung im Oriente, von X. Landerer. Obgleich auf der Insel Mylos und in den Umgebungen von Korinth Solfataren und Schwefelmetalle existiren, aus denen Schwefel gewonnen werden könnte, so wurde doch bis zum Jahre 1865 aller Schwefel aus Sicilien eingeführt, und da um diese Zeit die Traubenkrankheit in ihrem Culminationspunkte stand, so sind hierfür Tausende von Centnern Schwefel aus Sicilien bezogen. Die oben bezeichneten Schwefelerden (Theiochomata) bestehen aus einem Gemenge von tuffartigem Gesteine und Kalkthonsilicaten mit 10—60 p. c. Schwefel. Diese Erden wurden früher zur Schwefelung der Weinberge angewandt. Aus der Schwefelerde der Insel Mylos wird seit einigen Jahren nach einer verbesserten sicilianischen Methode Schwefel gewonnen und nach Europa ausgeführt oder auch im gepulverten Zustande im Lande verwendet. Merkwürdiger Weise wird der Schwefel für eine neue grossartige Pulverfabrik aus Sicilien bezogen.

Die auf dem Korinthischen Isthmus vorkommenden Schwefelerden werden noch nicht benutzt und es werden hier noch fortwährend Schwefeldämpfe exhalirt. Früher grub man in eine Vertiefung des vulkanischen Bodens einen Holzstamm, welcher nach mehreren Jahren mit einer Kruste von krystallinischem Schwefel sich überzogen hatte.

Werden diese Schwefelerden nach der neuen Sicilianischen Methode durch Ueberdeckung der angezündeten Erdenhaufen mit transportablen eisernen Oefen behandelt, so können aus denselben 40—50 p. c. Schwefel gewonnen werden.

Auf der Insel Nissynos wird aus Schwefelerden Schwefel für die türkische Regierung gewonnen; Schwefelmetalle sind für diesen Zweck noch nicht benutzt. Der Schwefel (Theion, göttlich, nach dem Namen Theos, Gott) war für Griechenland ein göttliches Mittel gegen die Traubenkrankheit, welche dadurch fast vollständig ausgerottet wurde. Der Schwefel war den heidnischen Göttern geheiligt und man räucherte mit demselben zur Zeit des Pantheïsmus in den Tempeln. Der Schwefel von Korinth ist in unbedeutender Menge arsenhaltig. Zur Stunde existirt weder in Griechenland noch im ganzen Oriente eine Schwefelsäurefabrik und Tausende von Centnern Schwefelsäure werden für die Technik aus dem Auslande eingeführt. (B.- u. H.-Ztg. **35.** 95.)

Technische Notizen.

Schönen des Weines, nach Mittheilungen von A. v. Babo. (Schluss aus Nr. 40.) B. *Chemisch und mechanisch wirkende Schönungen.* — 1. *Hausenblase.* Diese wird besonders für weisse Weine sehr häufig angewendet und zwar mit Recht, da sie wegen ihrer Reinheit und der Eigenschaft, keinen Geschmack mitzutheilen, allen anderen Leimstoffen vorzuziehen ist. Man hat in der Art, sie zuzubereiten, mehrere kleine Abweichungen, welche sich aber im Erfolg nicht unbedeutend unterscheiden. Vf. bediente sich der folgenden Methode: Auf ca. 860 Liter werden $3^1/_2$ Dekagrm. gute reine Hausenblase genommen und solche mit einem hölzernen Hammer bis zur gänzlichen Zerblätterung geklopft. Die einzelnen Blättchen werden dann mit einem scharfen Messer zerschnitten und das Ganze mit etwas Fluss- oder Regenwasser zum Erweichen an einem kühlen Orte stehen gelassen, wobei man sich aber in Acht zu nehmen hat, dass man durch Zusatz von zu vielem Wasser die Hausenblase ersäufe und, wenn ihre Rinde zu schnell aufquillt und dem Wasser den Einzug in das Innere versperrt, sie nicht unlöslich werde. Bei vollständig geschehener Erweichung wird das Wasser abgeschüttet und mit neuem ersetzt, mit diesem aber die Masse zwischen den Fingern und zwar in einzelnen kleinen Theilen zerrieben, bis sie einen gleichförmigen Teig bildet, von dem man alle nicht aufgelösten absondert. Nun bringt man die geknetete Masse in einen Stutzen, schüttet etwas Wein dazu, peitscht alles mit einem Besen recht durcheinander und lässt es eine Zeit lang stehen. Nach einigen Stunden hat sich Alles aufgelöst und eine Sulze gebildet, welche bedeutend mehr Raum als im Anfange einnimmt. Das Weinzufüllen, Peitschen und Stehenlassen wird nun so lange wiederholt, bis die Schöne nicht mehr aufgeht. Sie ist nun zum Gebrauche fertig und kann auch längere Zeit in wohlverschlossenen Krügen aufbewahrt werden.

Eine andere schnellere, jedoch nicht so kräftig wirkende Art ist, die geklopfte Hausenblase in kleine Stückchen zu zerschneiden und diese auf einem gelinden Feuer mit Regen- oder destillirtem Wasser zergehen zu lassen. Ist dies geschehen, so wird die Masse durch ein Sieb getrieben und ist zum Gebrauche fertig. Statt des Wassers kann man auch etwas Wein nehmen. Bei dem Schönen selbst füllt man aus dem trüben Fasse 8 bis 11 Liter Wein, schlägt diese mit etwas von der Schönung genau zusammen und füllt sie zurück. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis die Schöne, welche man dazu bestimmt hatte, verbraucht ist. Dann wird das Alles so lange durcheinander geschlagen, bis der Schaum aus dem Spunde heraustritt. Wenn man Wein bei dem Ueberfüllen aus einem in das andere Fass schönen will, so kann man immer in einigen Stutzen auf die oben angegebene Art die Schönung einpeitschen und am Ende das Ganze durcheinander schlagen. Nach einigen Tagen muss der Wein hell sein, doch ist es rathsam, ihn, wenn das Wetter nicht zu warm ist, gegen 10 Tage liegen zu lassen, damit sich auch die feineren Theile der Schönung absetzen, und ihn nachher abzulassen. Dieses Umfüllen ist aber durchaus nöthig, indem sich sonst

die Schönung auflöst, zersetzt und dem Weine einen üblen Geschmack mittheilt. Der flockige Niederschlag, welcher durch das Hinzubringen von Hausenblase entsteht, wird veranlasst durch die Verbindung von thierischem Leime der Hausenblase mit der Gerbsäure im Weine. Hat man nun vielleicht einen Wein schon einige Male geschönt, so kann es vorkommen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, d. h. dass die Gerbsäure absorbirt worden. In diesem Falle wird man etwas Tannin zusetzen müssen oder auch nur einen Absud von Traubenkernen oder Hülsen. Ja es kann vorkommen, dass ein Wein keine Gerbsäure besitzt und vielleicht selbst Pflanzenleim, so kann ein Niederschlag nur durch Tannin erzielt werden. In einem Probeglase überzeugt man sich vor dem Schönen, welcher Stoff als Zusatz geboten erscheint.

2. *Milch.* Dieser Schönung bedient man sich bei weissem Weine; den rothen Wein entfärbt sie, doch soll dieselbe allen Beigeschmack entfernen. Vf. würde bei ihrem Gebrauche die Molken fürchten, welche doch immer in den Wein kommen und später eine dem Weine nachtheilige Säure bilden können. Man nimmt übrigens auf ca. 150 Lit. $^3/_4$ bis 1 Lit. frische kuhwarme Milch, schlägt sie zu Schaum und setzt sie in diesem Zustande dem Weine zu.

3. *Rinder- und Hammelblut.* Dies kann wie die Milch zum Schönen weisser Weine genommen werden, entfernt auch etwaigen, dem Weine anhängenden Beigeschmack. Man verwendet es frisch, wie es von den geschlachteten Thieren kommt, nimmt auf ca. 150 Liter etwa $1^1/_2$ Liter, welche zu Schaum geschlagen, mit 1 Liter Wasser vermengt, dem Weine unter beständigem Umrühren beigemengt werden. Obschon das Blut sicher wirkt, so kommt durch dasselbe etwas Blutwasser in den Wein, welches ihn eine Zeit lang matt macht, daher diese Schönung nur mit Vorsicht anzuwenden ist. Gesalzen kann man das Blut mehrere Tage zum Gebrauche aufheben. Vielleicht wirkt auch das Salz selbst zur Klärung mit. Die Milch- und Blutschöne scheinen wegen ihrer Wohlfeilheit, ihrer kräftigen Wirkung für geringere Weine, besonders auch für Obstwein anwendbar, die sich auch etwa mit Schönung übersetzen lassen, ohne viel zu verlieren, weil sie ohnehin keine feinen Stoffe besitzen. Sobald die Weine aufgehellt sind, müssen sie abgelassen werden, weil die frischen animalischen Schönungssubstanzen eher in Fäulniss als die anderen übergehen. Seitdem man übrigens die billige Gelatine besitzt, wird wohl keine Milch oder Blut mehr angewendet.

4. *Eiweiss.* Diese Schönung dient vorzüglich für lang oder trüb gewordene rothe Weine. Sie scheint auch bereits den Alten bekannt gewesen zu sein. Zu ca. 150 Liter wird das Weisse von ungefähr 12 recht frischen Eiern genommen und in einer reinen Schüssel zu Schaum geschlagen, 7 Dekagrm. fein gepulverte, reine Weinsteinkrystalle, ein Löffel voll geröstetes noch warmes Kochsalz dazu gemischt und mit Wein zerschlagen in das Fass gethan. Andere schlagen frischen Eier mit Weiss, Dotter und Schalen zusammen, verdünnen das Ganze mit etwas Wasser und verfahren wie mit der Hausenblase. Das Eiweis macht nie den dicken Satz wie diese. Wenn es dem rothen Weine an Geist fehlt, so bleibt es öfters schwebend und muss mit 10 bis 14 Deciliter reinem Weingeist niedergeschlagen werden.

5. *Gelatine* ist als die reinste Form von Leim zu betrachten und wird gegenwärtig wasserhell und ohne einen fremden Beigeschmack dargestellt. Die Wirkung beruht auf dem gleichen chemischen Processe, wie derjenige der Hausenblase, d. h. auf dem Niederschlagbilden von Leim mit Gerbsäure. Die Gelatine wird im Grossen, ihrer Wohlfeilheit wegen, angewendet und hat dieselbe die Hausenblase meistens verdrängt; allein bei feinem Weine nimmt man doch immerhin Hausenblase, und in der That, obgleich chemisch den gleichen Stoff wie die Gelatine repräsentirend, hat doch der flockige Niederschlag eine andere Form, in Folge welcher die Hausenblase dennoch wirksamer erscheint. Gelatine wird vielfach mit Alaun gemischt in Tafeln als eine besonders gute Gelatinsorte verkauft. Der Alaun bewirkt einen Niederschlag von günstigerer Form und ist deshalb nicht zu verwerfen. Gut mit Wasser ausgekochte Kälberfüsse sollen eines der besten Schönungsmittel abgeben; der Hausenblause kommen sie aber nie gleich. Die von Jullien und Anderen seither erfundenen Klärungsmittel sollen nur kurz angeführt werden, da man sie hier u. da gebraucht. Sie können jedoch aus nichts Anderem als obigen Stoffen bestehen, verbunden mit einer fein zertheilten mineralischen Substanz, und der Vortheil derselben scheint nur in einer grösseren Bequemlichkeit zu liegen. Vf. hat sie nie angewendet, kann also nicht aus Erfahrung sagen, inwieweit sie einen wirklichen Vortheil vor den anderen Schönungen bringen. —

Zum Schlusse macht Vf. noch auf einige Hauptregeln aufmerksam, deren Nichtbeobachtung oft alle Schönung ohne Erfolg lässt.

a. Ist der Wein trüb, so muss man sich davon überzeugen, ob derselbe bei Gelatinezusatz jenen flockigen Niederschlag giebt oder nicht; ist Letzteres der Fall, so wird man den Niederschlag entweder durch Tannin erreichen od. es müssen beide Substanzen zugesetzt werden. Weinen, welche zu herb schmecken, giebt man Gelatine in grösseren Mengen bei, damit sie den Geschmack der Gerbsäure verlieren.

b. Weine, die geschönt werden sollen, aber entweder noch auf der Hefe liegen, oder auch sonst bedeutend abgelagert haben, müssen zuvor abgelassen werden, damit man diese Niederschläge nicht wieder in die Masse hineinrühre Bei dem Ablassen kann man aber die Schönung zusetzen. Bei an Gerbstoff armen Weinen ist es zweckmässig, 5 bis 6 Tage vor der Schönung das nothwendige Tannin zuzusetzen und dieses so stark als möglich mit dem Weine zu vermengen.

c. Das Schönungsmittel muss sowohl möglichst zertheilt, als auch innigst gemischt werden, da hiervon [illegible] vorzüglich abhängt.

d. Wie schon gesagt, muss der helle Wein bald von der Schönung abgelassen werden, damit sich solche nicht wieder auflöse, zersetze und dem Weine mittheile.

Schliesslich will Verf. auf die Erfahrung aufmerksam machen, dass erst, nachdem der Wein durch Schönung recht rein und klar geworden ist, sein eigenthümliches Bouquet hervortritt. Dies stimmt jedoch nicht mit der Meinung überein, dass der Wein durch Schönung geschwächt werde. Doch kann man auch zu stark schönen und durch ein zu dichtes Gerinnsel manche Stoffe niederschlagen, welche hätten schwebend bleiben sollen. Daher ist hier, namentlich bei guten Weinen, die höchste Vorsicht anzurathen und es ist besser, öfter und jedesmal schwach, als auf einmal sehr stark zu schönen. Eine verständige Praxis, mit Erwägung aller Verhältnisse, ist hier die beste Lehrmeisterin. Geringe Weine vertragen übrigens eher eine starke Schönnug, weil sie an feinen Bestandtheilen wenig einbüssen und doch meistens wieder mit kräftigen Weinen erfrischt werden müssen. Nach der Schönung ist jeder Wein etwas matt, er corrigirt sich aber schnell, und diese anscheinende Mattigkeit rührt eher von dem Einhüllen des Geschmackes in die fein aufgelösten, zuletzt niedersinkenden Theilchen der Schöne, als von einer wirklichen Verminderung der geistigen Theile her, weshalb man auch den Wein nach dem Ablassen von der Schöne mit Nutzen noch einmal durch gehörige Ruhe ablagern lässt. (Koller's „Neueste Erfindungen und Erfahrungen" etc. 1876. 218; Ind.-Bl. 13. 289.)

Ueber Manganbronce. Die White-Brass-Company in Southwark bringt unter diesem Namen eine neue Metallmischung in den Handel, welche eine Legirung von Mangan mit gewöhnlicher Bronce sein soll. Obgleich alle Einzelheiten dieser Fabrication noch unbekannt sind, so geben wir doch diese Notiz, da die in der königl. Kanonengiesserei zu Woolwich mit dieser Bronce angestellten Versuche überraschend günstige Resultate ergeben haben. Das der Bronce zugesetzte Mangan übernimmt hier offenbar die Rolle, welche es in anderen hüttenmännischen Processen spielt; namentlich reinigt es die Bronce von allen darin befindlichen Oxyden und giebt ihr ein homogenes, dichtkörniges Gefüge und dadurch erhöhte Stärke, grössere Zähigkeit und Härte. Selbst ein ziemlich grosser Ingot dieser Manganbronce zeigt noch auf dem Bruche eine dem feinkörnigen Stahle gleiche Structur. Die Härte der Bronce kann bedeutend erhöht werden. Die Farbe derselben gleicht der eines guten Kanonenmetalles, ist jedoch etwas glänzender, mit einem goldähnlichen Schimmer. Bei Rothglühhitze lässt sich die Bronce schmieden, in Stäbe und Bleche walzen und zu Draht und Röhren ziehen. Versuche zur Prüfung der absoluten Festigkeit und der Elasticität haben ergeben, dass bei gegossenen Stücken, erstere ungefähr der des Stabeisens mitteler Qualität gleichkommt, während die Elasticitätsgrenze höher ist. Alle geschmiedeten Probestücke übertrafen auch das allerbeste Stabeisen in Festigkeit und Ausdehnung und stehen darin wohl auf gleicher Stufe mit Stahl von weicher Qualität. (Pol. Jour. 221. 134.)

Kurze Notizen über die Schwefelsäurefabrication aus Erzen in Oker, von G. Krause. *System.* Man nennt ein System diejenigen Apparate und Räume zusammen genommen, welche zur Darstellung der Schwefelsäure nothwendig sind. Zu einem (regelrechten, vollständigen) System gehören: 1 doppelter Kiesbrenner (Kiesofen) oder 2 Schachtöfen, 1 Gloverthurm, 2 Vorkammern, 1 Hauptkammer, 1 Nachkammer, 1 Gay-Lussac-Thurm. Die Kammern zusammen haben einen Inhalt von 2000, mehr oder wenig, Cbmtr.

Steinbrecher. Die Schwefelerze werden schon in der Grube in schwefelreiche und schwefelarme durch Handscheidung gesondert und gelangen in diesem Zustande auf den Hof oder einen grossen Platz vor den Fabriken. Die nähere Bezeichnung, je nach dem Reichthum an Schwefel, ist weiter unten angegeben. Bevor die Erze verarbeitet werden, gelangen sie, nachdem sie gewogen, in den Steinbrecher und werden hier nach bestimmten Grössen zerkleinert. Dies Verfahren ist nicht durchgängig, sondern nur bei einigen Hütten eingeführt.

Kiesöfen oder Kiesbrenner. Sie sind in verschiedene Abtheilungen eingetheilt, zweckmässig in 8 à 2 Mtr. lang und 1,5 Mtr. breit. Der Raum der Totalröstfläche beträgt daher 96 Qmtr. Man verwendet bei den Kiesöfen die Erze in wallnussgrossen Stücken und wählt vorzugsweise kupferarme schwefelreiche Erze. Die Kiesöfen werden in der Weise mit den Erzen beschickt, dass jede der 8 Abtheilungen 16 Stunden steht. Wird der Ofen zum ersten Male in Arbeit genommen, so werden mit den Erzen einige Holzstücke eingetragen und diese entzündet; wenn der Ofen im Gange, ist dies nicht nöthig. Die gerösteten Erze werden direct abgegeben (Vitriol).

Schachtöfen. Gleich den Kiesöfen haben auch sie bestimmte Abtheilungen: 2, 4, 5, 8 oder 12. Die Länge und Breite jeder Abtheilung ist verschieden; bei 2: 1 Abth. 4 Mtr. lang, 1,5 Mtr. breit: 1 Abth. 1,5 Mtr. lang, 1,25 Mtr. breit; — bei 8: 6 Abth. je 1,5 Mtr. lang, 1,5 Mtr. breit; 2 Abth. je 5 Mtr. lang, 1,5 Mtr. breit; — bei 12: je 1,5 Mtr. lang, 1,5 Mtr. breit. Die Totalröstfläche beträgt 30,80 und 100 Qmtr. Die Erze werden so eingetragen, dass sie eine Höhe (Stärke der Schicht) von höchstens 20 Ctmr. haben. Man verwendet bei den Schachtöfen vorzugsweise die kupferreichen, schwefelarmen Erze (wie z. B. die vom Rammelsberg), ordinäre („Mittel") Erze, Blei- und Melirerze (Mischung von Kupfer- und Bleierzen). Die Grösse der Erzstücke ist gleich der einer Faust. Nach dem einmaligen Rösten werden etwaige grössere Stücke durch Pochjungen ausgesucht, mit einem Hammer zerschlagen und, mit ungerösteten Erzen vermischt, nochmals in den Ofen gebracht. — Die Kupfererze, welche 40—43 p. c. Schwefel enthalten, werden bis auf 5 p. c. Schwefel abgeröstet, die

Blei- und Melirerze mit 30 p. c. Schwefel bis auf 7—8 p. c. Schwefel. Die Besetzung der einzelnen Abtheilungen der Schachtöfen geschieht mit frischen Kupfererzen nach 20, mit frischen Bleierzen nach 16 Stunden. Während von den Kupfererzen nach dem Rösten eine Auslese gehalten wird, wie schon erwähnt, werden Bleierze nur ein Mal in den Oefen geröstet. Das Nachrösten (vor weiterer Verarbeitung zur Gewinnung von Blei und Silber) geschieht 1 oder 2 Mal im Freien durch Schichten mit Holz und Entzünden der Röste. In 14 Systemen werden monatlich an 1,500,000 Kgrm. Erze verarbeitet.

Salpetersatz. Früher trug man Salpetersäure auf Schalen in Substanz in die Kammern ein. Dieses geschieht jetzt nicht mehr. Man nimmt Salpeter, auf 100 Kgrm. darzustellende Schwefelsäure von 66°B. ca. 2 Kgrm., wenn man mit GAY-LUSSAC arbeitet, ohne GAY-LUSSAC 4 Kgrm. Bei gutem Betriebe ist in beiden Fällen etwas weniger erforderlich. Der Salpeter wird in eiserne Kästen geschüttet, eine äquivalente Menge Schwefelsäure von 60°B. hinzugefügt, in eine dazu bestimmte Oeffnung des Ofens geschoben und diese lutirt. Die sich entwickelnde Salpetersäure kommt mit der schwefligen Säure unmittelbar in Berührung. Das erhaltene Glaubersalz, ca. $^4/_5$ der Menge des in Arbeit genommenen Salpeters, wird in Fässer verpackt oder darauf in Eisenbahnwaggons verschickt (zur Glasfabrication).

Ausbeute an Schwefelsäure. Von Kupfererzen erhält man in 24 Stdn. von 2500—3000 Kilogrm. 4000 Kgrm. Säure von 50°B.; von Bleierzen von 5500—6000 in 24 Stunden 350 Kgrm. Säure von 50°B. In Oker werden monatlich 1,300,000 Kgrm., in günstigem Falle 1,450,000 Kgrm. Schwefelsäure fabricirt.

Gloverthurm. Von den Kies- und Schachtöfen gelangt die schweflige Säure und die N_2O_5 durch Röhren in den „Glover". Derselbe ist rund oder viereckig, ruht auf einem Mauerwerke von Backsteinen, ist von Sandstein erbaut, mit Blei ausgekleidet oder mit Chamottesteinen ausgemauert, inwendig lose mit Quarz gefüllt. Lichter Durchmesser 1,5—2 Mtr., Höhe 8—10 Mtr., Herstellungskosten 5000 Mk. Zweck des Gloverthurmes: 1. Die von den Oefen kommenden Dämpfe werden von 290°C. auf 100°C. abgekühlt und treten mit 75—100°C. in die Vorkammer. — 2. Die von den Kammern kommende Kammers. wird concentrirt. Dieselbe träufelt von oben, durch kleine Röhren vertheilt, durch den ganzen Thurm und nimmt hierbei etwas gebildete Schwefels. auf. — 3. Die nitrose Schwefels. wird zersetzt. — 4. Es gelangen Wasserdämpfe zum Theil in die Vorkammer, wodurch die Zufuhr von directem Wasserdampfe unnütz und theils gespart wird.

Der Gloverthurm verarbeitet täglich: bei Kupferzen: ohne Zufuhr von nitroser Säure (d. h. Schwefels. mit den verschiedenen Stufen der Stickstoffverbindungen imprägnirt): 3000—3500 Kgrm. Schwefelsäure (ohne GAY-L.), mit nitroser Säure: 6000—6500 Kgrm. Schwefels. (mit GAY-LUSSAC); bei Bleierzen: ohne nitrose Säure: 2000 Kgrm., mit nitroser Säure: 4000 Kgrm. Schwefelsäure.

Bleikammern. Aus dem Glover treten die Dämpfe in die Bleikammer. Je nachdem die Kammer Vor-, Haupt- od. Nach- (Trocken-) Kammer, ist der Cubikinhalt verschieden; Vorkammer 100—150, Hauptkammer 300—1500, Nachkammer 50—150 Cubikmtr. Vorkammer Länge 4,6, Br. 5,3, Höhe 5,3 Mtr.; Hauptkam.: Länge 55, Br. 5,3, Höhe 5,3 Mtr.; Nachkam.: Länge 6,0, Br. 5,3, Höhe 5,3 M. Temp. der Gase (gilt für den Sommer, im Winter 5—10° weniger): bei Kupfererzen treten die Gase mit 290°C. in den Glover ein, mit 90—100°C. in die Vork., mit 35—40°C. in die Hauptk., mit 25 bis 30°C. in die Trockenk. Bei Bleierzen treten die Gase mit 200—230°C. in den Glover, mit 50 bis 60°C. in die Vork., mit 35—40°C. in die Hauptk., mit 25°C. in die Nachk. Die Nachkammer wird Trockenk. genannt, wenn hier keine Wasserdämpfe eintreten, wie dies der Fall ist, wenn man mit GAY-L. arbeitet; bedient man sich nicht desselben, so müssen Wasserdämpfe eintreten. Die Gase der Kammern werden durch Arbeiter auf maassanalytischem Wege geprüft mit Jod- u. Stärkekleisterlösung, je nachdem die blaue Färbung früher oder später verschwindet ($J_2 + SO_2 + H_2O = 2HJ + SO_3$). — *Gay-Lussac-Apparat.* Viereckig, von Blei ausgeführt, Durchm. 1,5 Mtr., Höhe 14 Mtr. bei Füllung mit Coakes, Quarz. Unten (2 Mtr. über dem Boden) sind Ausschaltungen oder Zugregulatoren angebracht zum Beobachten des Gases in Gestalt viereckiger Blechkästen von 0,5 Cub.-Mtr. Inhalt mit Glasscheiben (Laternen). Die Gase müssen gelbroth, nicht hellgelb sein. Ob genügend Stickstoffverbindungen vorhanden, prüft der Arbeiter einfach, indem er eine Probe Säure in ein Glas fliessen lässt u. Wasser zufüllt; dunkelrothe Dämpfe müssen dann entweichen. Schwefelsäure kann dargestellt werden: 1. Ohne Glover, ohne GAY-L. 2. Mit Glover, ohne GAY.-L. 3. Mit Glover, mit GAY-L. 4. Ohne Glover, mit GAY-LUSSAC. Im letzteren Falle fällt die Säure von Cascaden herab, sie wird von 60°B. auf 50°B. verdünnt, ist dann frei von Stickstoffverbindungen. Bei Nr. 3 muss eine Säure, welche concentrirter als 60—62°B. sein soll, in Platinkesseln verdampft werden. Die verkäufliche Schwefelsäure von 50°B. wird aus den Kammern in Bleiröhren (unterirdisch) nach einem Säurebehälter, in einem Häuschen an der Bahn gelegen, geleitet und hier in die Säuretransportcylinder (Bleicylinder auf flachen Wagen befestigt) gehebert. Hauptsächlichste Verwendung findet diese Schwefelsäure zur Fabrication künstlicher Düngmittel. (B.-u. H.-Ztg. 35. 104.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 43. **Chemisches** 25. October 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Terreil, Ueber das *Dulong-Petit'sche Gesetz.* Dieser Artikel enthält eine Reproduction der Untersuchungen, über welche bereits S. 465 und 497 ausführlich referirt ist. Vf. fügt hier noch eine grosse Anzahl von Beispielen, tabellarisch angeordnet, hinzu, in denen er die berechneten chemischen spec. Wärmen mit den gefundenen zusammenstellt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 24.)

Marignac, Ueber die *spec. Wärmen der Salzlösungen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **8.** 410; C.-Bl. 1876. 289.)

A. Naccari und **M. Bellati,** Ueber die *thermoelektrischen Eigenschaften des Natriums.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1127.)

A. Wagner, *Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes des Leuchtgases.* Der Apparat beruht auf der Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit des Leuchtgases, verglichen mit der der Luft. (Pol. J. **221.** 139.)

B. Hirsch, Ueber die *gebräuchlichen Aräometer* und ein *neues Normalaräometer.* Vf. hat die gebräuchlichen Aräometer vergleichsweise untersucht und durch Modification des Wittstock'schen Gewichtsaräometers ein neues Gewichtsaräometer dargestellt, welches er als höchst zuverlässig und empfindlich beschreibt. (Arch. Pharm. [3] **9.** 107.)

Lecoq de Boisbaudran, Neue *Gashähne aus Glas und Kork.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25.** 539.)

Th. Fletcher, Einfache Form eines *Gasregulators.* (Journ. Chem. Soc. **29.** 488.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Troost und **P. Hautefeuille,** Kritische Untersuchungen über gewisse Methoden zur *Bestimmung der Dampfdichte.* (C. r. **83.** 220.)

L. Troost und **P. Hautefeuille,** Ueber die Gesetze der *Zusammendrückbarkeit und über die Ausdehnungscoëfficienten einiger Dämpfe.* (C. r. **83.** 333.)

M. Rosenfeld, *Vorlesungsversuch über Entzündung von Chlorknallgas.* Der auf S. 339 beschriebene Vorlesungsversuch lässt sich auch auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff ausdehnen: Man verwendet hierzu eine Kugelpipette, deren beide Schenkel gleich gross und etwa 13 Cmtr. lang sind; der innere Durchmesser der Röhre beträgt 8 Mmtr. und der der Kugel 3 Cmtr. Die Pipette wird an der Spitze mit einem kleinen Stücke Kautschukschlauch verschlossen, das an einem Ende mit einem Lackpfropfen versehen ist, und sodann mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Die so vorbereitete Pipette wird nun im zerstreuten Tageslichte über einer gesättigten Kochsalzlösung bis zur Hälfte der Kugel mit Chlor gefüllt, das man in kleinen Blasen aufsteigen lässt; die andere Hälfte füllt man mit Wasserstoff. Man verschliesst jetzt mit dem Daumen die Oeffnung u. befördert durch Schwenken die innige Mengung beider Gase. Nach einer Minute etwa (nicht früher) bringt man die Gase zur Explosion. Man verfährt dabei folgendermaassen: Die Pipette wird im

zerstreuten Lichte vertical, mit dem durch den Daumen verschlossenen weiteren Ende nach oben, empor gehalten und der Finger entfernt. Bringt man nun rasch die Pipette in dieser Stellung in Sonnen- oder Magnesiumlicht, so erfolgt die Vereinigung der Gase mit ziemlich heftiger Explosion, ohne dass die Pipette irgend welchen Schaden erleidet. (Pogg. Ann. **158**. 495)

3. Anorganische Chemie.

Armstrong und **Ackworth**, *Reduction der Salpetersäure.* Die Vff. haben das Verhältniss der beim Lösen von Metallen in Salpetersäure frei werdenden Gasmenge zur Menge des gelösten Metalles untersucht. Sie fanden, dass während einer Einheit Metall, *R*, theoretisch 14920 C.-C. Stickoxyd, 5595 Stickoxydul, 4475 Stickstoff zukommen, in der Wirklichkeit diese Zahlen je nach der Natur des angewandten Metalles sehr stark variiren. (Chem. N. **33**. 255; Ber. Chem. Ges. **9**. 1134.)

H. Eccles, Einwirkung des *Kupferzinkpaares auf chlorsaures und überchlorsaures Kalium.* (Journ. Chem. Soc. **29**. 856; C.-Bl. 1876. 466.)

J. Muir, Ueber *Thalliumchlorat.* (Journ. Chem. Soc. **29**. 857; C.-Bl. 1876. 466.)

T. E. Thorpe, Isometrische Verhältnisse des *Thalliums.* (Journ. Chem. Soc. **29**. 859; C.-Bl. 1876. 466.)

J. W. Mallet, *Flüchtigkeit von Barium, Strontium und Calcium.* Beim Erhitzen von Kalk, Baryt oder Strontian mit metallischem Aluminium im Graphittiegel ergab sich oft ein bedeutender Gewichtsverlust, der nur dadurch zu erklären ist, dass man annimmt, die alkalische Erde wäre theilweise reducirt worden u. hätte sich das Metall dann verflüchtigt. Diese Vermuthung findet Bestätigung durch die Thatsache, dass die Flamme des entweichenden Kohlenoxydes, spektroskopisch untersucht, die charakteristischen Linien angeführter Metalle zeigt. (Chem. N. **33**. 256; Ber. Chem. Ges. **9**. 1135.)

C. A. Cameron, Ueber *jodsaures Quecksilberoxyd.* Vf. hat die Angabe von Rammelsberg und Pleischl, dass das jodsaure Quecksilber durch Fällung nicht erhalten werden kann, nicht bestätigt gefunden, ausser bei Anwendung von Quecksilberchlorid. Setzt man zu einer heissen Lösung von Quecksilberoxycyanid Jodsäure, so entsteht nach der Gleichung

$$(HgCy_2 + HgO) + 2HJO_3 = Hg_2JO_3 + HgCy_2 + H_2O$$

ein weisser amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher von Salpetersäure schwer angegriffen, von Salzsäure aber leicht gelöst wird. Jodsäure und alkalisches Jodat geben denselben Niederschlag mit Quecksilbernitrat und -acetat, jedoch nicht mit Quecksilberchlorid. Der auf die eine oder andere Weise erzeugte Niederschlag löst sich sehr leicht in Lösungen von alkalischen Chloriden, Bromiden, Jodiden, Cyaniden u. Cyanaten, in unterschwefligsaurem Natrium und in Salzsäure; ferner in verdünnten Lösungen von Chlormagnesium und Chlorzink; dagegen ist er unlöslich in Kali, Natron, Ammoniak, schwefligs. Natrium, Borax, Aetzsublimat, phosphors. Natrium, alkalischen Jodaten, Chloraten und Bromaten, in Essigsäure, Fluorwasserstoff- und Kieselfluorwasserstoffsäure. Mit Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffs. löst er sich unter Abscheidung von Brom oder Jod. Wenn Quecksilberjodat in Chlorkalium, Chlorammonium, Jodnatrium etc. gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft wird, so krystallisirt zuerst ein alkalisches Jodat aus, während das Quecksilber, welches in Chlorid übergeht, mit dem überschüssigen Lösungsmittel eine grosse Anzahl krystallinischer Doppelsalze giebt. In der Kälte lösen 4 At. des alkalischen Jodides etc. 1 At. Quecksilberjodat und beim Sieden reichen 2 At. aus. Eine Lösung von Hg_2JO_3 in $Na_2S_2O_3$ scheidet auf Zusatz von Salzsäure einen rothen, in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag ab, während die Lösung des Quecksilbersalzes in Chlorammonium mit Ammoniak einen im Ueberschusse des letzteren unlöslichen weissen Niederschlag giebt. Diese letzteren beiden Verbindungen hat Vf. noch nicht genauer untersucht. Eine Mischung von Kaliumchlorat und Quecksilberjodid erleidet beim Erhitzen auf 170° im geschlossenen Rohre keine Veränderung; bei 200° aber, u. besonders wenn überschüssiges Chlorat vorhanden ist, verschwindet die rothe Verbindung des Jodides, und beim Erkalten findet sich die Röhre mit Krystallen erfüllt. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt Kaliumjodat aus und Quecksilberchlorid bleibt in Lösung. (Chem. N. **33**. 253.)

E. de Souza, Versuche über *Amalgame.* Forts. von S. 114. Natriumamalgam, welches überschüssiges Quecksilber enthielt, hinterliess bei 440° die Verbindung Na_2Hg, Kaliumamalgam gab dagegen K_2Hg. Es sind silberglänzende krystallinische Substanzen. Die Kaliumverbindung entzündet sich leicht von selbst und erinnert in dieser Beziehung an den Kaliumwasserstoff. Das Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Wismuth halten bei 360° noch Quecksilber zurück nicht mehr bei 440°. Erwähnung verdient, dass das Cadmium bei 440° im Wasserstoffstrome ganz merklich flüchtig ist und hierbei in kleinen Kryställchen erhalten wird. Durch Erhitzen in a. Schwefel, b. Quecksilber, c. Diphenylamindampf wurden bis jetzt die folgenden Amalgame erhalten:

a.	Au_9Hg	$Ag_{12}Hg$	$Cu_{16}Hg$	K_2Hg	Na_8Hg
b.	Au_9Hg	$Ag_{11}Hg$	$Cu_{14}Hg$	Pb_8Hg	
c.	Au_8Hg	Ag_4Hg	$Cu_{14}Hg$.		

Es is bemerkenswerth, dass die Zusammensetzung des Gold- wie Kupferamalgams innerhalb beträchtlicher Temperaturintervalle dieselbe bleibt. Die Verflüchtigung des Quecksilbers geht im Diphenylamindampfe noch ziemlich rasch vor sich, so dass es wahrscheinlich möglich sein wird, auch unterhalb 300° gut definirte Amalgame zu erlangen. Andererseits sollen Versuche vorgenommen werden, um bei der Temperatur des siedenden Cadmiums und Zinks bestimmte Legirungen gerade dieser Metalle zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1050.)

4. Organische Chemie.

Ad. Wurtz, Ueber den *Paraldol*, eine polymere Modification des Aldols. Wenn man reinen Aldol sich selbst überlässt, so scheiden sich nach einigen Tagen, mitunter erst nach einigen Wochen farblose Krystalle aus, welche zuletzt die ganze Masse erfüllen. Man trennt sie von dem flüssig gebliebenen Aldol, indem man das Ganze mit Aether behandelt, welcher den letzteren mit grosser Leichtigkeit löst. Die Krystalle bleiben nach mehrmaligem Waschen mit Aether rein weiss zurück. Dieser Körper ist eine polymere Modification des Aldols, welche Vf. Paraldol nennt; denn er verhält sich zum Aldol wie der Paraldehyd zum Aldehyd. Der Schmelzpunkt des Paraldols ist schwer zu bestimmen (zwischen 80 u. 90°). Im Vacuum destillirt geht er zwischen 90 und 100° über und erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse; er ist leicht löslich in Wasser und die Lösung giebt beim Schütteln mit Aether an letzteren eine kleine Quantität ab, welche nach dem Verdampfen des Aethers krystallisirt. Auch in Alkohol löst sich der Paraldol leicht; die Lösung giebt beim freiwilligen Abdampfen schöne Krystalle und hinterlässt eine dicke Mutterlauge. Die Löslichkeit in Aether beträgt 1 : 20 bei 23°. Die siedend gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil des Paraldols ab, die Mutterlauge giebt eine neue Quantität von Krystallen, aber es bleibt zuletzt eine Mutterlauge, welche nach völligem Verdampfen des Aethers eine zähe klebrige Flüssigkeit hinterlässt, die in Wasser und Aether in allen Verhältnissen löslich ist, welche also nicht mehr Paraldol ist. Denn letztere destillirt unter 110° zum Theil über und das Destillat besitzt die Eigenschaften des Aldols. Der Rückstand ist sehr dick und unvollkommen löslich in Wasser. Es scheint, dass ein Theil des Paraldols in Lösung sich von Neuem in Aldol zurückverwandelt. Der Paraldol besitzt ein energisches Reductionsvermögen: mit Silberoxyd und Wasser erwärmt giebt die wässerige Lösung γ-Oxybuttersäure. Die Mutterlauge von einer Probe Aldol, welche Krystalle von Paraldol abgeschieden hatte, gab beim Destilliren im Vacuum unter 110° eine beträchtliche Menge reinen Aldols, und wie dies bei der Destillation des Aldols immer geschieht, so blieb bei dieser Temperatur ein reichlicher Rückstand, welcher beim Erkalten zu einer dicken Masse erstarrte. Hierauf wird Vf. später zurückkommen. Die Krystalle des Paraldols sind schief rhombische Prismen; sie sind von Friedel gemessen. (C. r. **83.** 255.)

M. Nevole, Ueber die Einwirkung des *Wassers auf die Glykole*. (C. r. **83.** 228; vgl. C.-Bl. 1876. 324.)

K. Beckerhinn, Beiträge zur Kenntniss des *Nitroglycerins* und der wichtigsten Nitroglycerinpräparate. (Wien. Sitzungsber. **72.** 759; C.-Bl. 1876. 228.)

Goldschmiedt, Ueber die *Umwandlung von Säuren der Reihe* $C_nH_{2n-2}O_2$ *in solche der Reihe* $C_nH_{2n}O_2$. (Wien. Sitzungsber. **72.** 366; C.-Bl. 1875. 563.)

E. Demarçay, Untersuchungen über die *Derivate des Acetylvaleriansäureäthers.* Dieser Aether wird dargestellt durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Natriumacetylessigäther:

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + CH_3.CHJ.CH_3 = NaJ + CH_3.CO.\underset{\displaystyle CH.CH.CH_3}{\underset{|}{CH}}.CO_2C_2H_5$$

Diese Verbindung, welche eines der Acetylderivate der gewöhnlichen Valeriansäure repräsentirt, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter einem Drucke von 758 Mmtr. bei 200—202° siedet; mit verdünnter Eisenchloridlösung geschüttelt färbt sie letztere blass violetroth. Successive mit Brom und alkohol. Kali behandelt, giebt dieser Aether je nach den relativen Mengen des angewandten Broms verschiedene Producte. Nimmt man 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetylvaleriansäureäther, so verschwindet das Brom sogleich unter Auftreten reichlicher Mengen von Bromwasserstoff und starker Erhitzung, weswegen man abkühlen muss. Das so erhaltene Oel wird mit überschüssigem conc. alkoholischem Kali behandelt, das Product in der 3—4fachen Menge Wasser gelöst, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Aether geschüttelt; letzterer löst eine Verbindung daraus auf, welche beim Abdampfen lange, glänzende, bräunlich gefärbte Krystallnadeln hinterlässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden die Kry-

stalle gereinigt und bilden dann unter dem Mikroskope betrachtet lange schmale rechtwinkelige Lamellen. Dieser Körper hat saure Eigenschaften, ist wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; er schmilzt bei 121—123° und siedet, indem er sich zersetzt, etwa bei 260°. Seine Zusammensetzung steht der der Angelicasäure nahe; der höhere Siedepunkt deutet aber darauf hin, dass er als das Anhydrid der Oxyvaleriansäure zu betrachten ist. Wegen Mangel an Material konnte Vf. hierüber keine entscheidende Ansicht gewinnen, indess wurde festgestellt, dass der Körper durch Brom weder in der Kälte noch bei 80° angegriffen wird; bei höherer Temperatur entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. — Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Oxyvaleriansäureäther einwirken, und behandelt dann das Product wie vorher, so erhält man eine gelblich gefärbte feste Säure, welche sehr schwer rein darzustellen ist. Dieselbe schmilzt bei 184° und siedet unter Zersetzung bei 270—280°; sie giebt bei dieser Temperatur ein Oel, welches in Berührung mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure übergeht. Diese Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform sehr wenig löslich; Benzol löst in der Kälte geringe Mengen und hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung Krystalle der Säure, während die übrigen Lösungsmittel nur Warzen geben. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung, welche der Oxyangelicasäure nahekommt. (C. r. **83.** 449.)

Habermann, Zur Kenntniss der *Glutaminsäure.* (Wien. Sitzungsber. **72.** 329; C.-Bl. 1876. 211.)

H. Weiske, Ueber das *Verhalten der Cellulose zu den alkalischen Erden.* (Landw. Vers.-St. **19.** 155.)

L. Calderon, Ueber die verschiedenen *Rotationsvermögen des Rohrzuckers* je nach der angewandten Beobachtungsmethode. (C. r. **83.** 393.)

Th. de Clermont und **E. Wehrlin,** *Zwei neue geschwefelte Harnstoffe*: Kresylsulphocarbamid, CS,NH_2,NHC_7H_7, und Naphtylsulphocarbamid, $CS,NH_2,NHC_{10}H_7$. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Paratoluidin, resp. Naphtylamin auf Sulphocyanammonium. (C. r. **83.** 347.)

L. Naudin und **F. de Montholon,** Ueber die *Zersetzung des Cyankaliums, des Cyanzinks und des ameisensauren Kaliums* in Kohlensäure, Luft und reinen Wasserstoff. (C. r. **83.** 345.)

J. de Girard, Ueber eine *Ursache der freiwilligen Zersetzung der Cyanwasserstoffs.* Das frisch bereitete Cyanwasserstoffsäureanhydrid erleidet mitunter eine rasche Zersetzung, während es sich in anderen Fällen Monate lang unverändert aufbewahren lässt. Dies rührt nach dem Vf. von dem zum Trocknen der Säure benutzten Chlorcalcium her. War letzteres vollständig neutral, so ist die Säure rein und erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung; war das Chlorcalcium aber alkalisch, was dann der Fall ist, wenn es an der Luft geglüht hat, so zersetzt sich die Säure bald. Dies erklärt sich leicht aus der Theorie der Amide: Es bildet sich zuerst Cyancalcium durch Wechselwirkung von Cyanwasserstoff u. Kalk; das hierbei auftretende Wasser verbindet sich mit dem Cyancalcium und giebt ameisens. Kalk und Ammoniak. Letzteres wandelt sich in Cyanid um und mischt sich mit der in der abgekühlten Vorlage condensirten Säure. Nun genügt bekanntlich nach Millon eine Spur von Ammoniak, um die Veränderung der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure sogleich zu bewirken. Allein es existirt noch eine andere Ursache dieser Veränderung des Anhydrids. Wenn man eine Cyanwasserstoffsäure in einer geschlossenen Röhre 4 oder 5 Stunden lang auf 100° erhitzt, so wird sie braun u. verdichtet sich zuletzt zu einer schwarzen compacten Masse. Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas. Das auf 50° erhitzte Product (um es von anhaftender, nicht zersetzter Cyanwasserstoffsäure zu trennen) entspricht dem Gesammtgewichte der angewendeten Säure und hat auch die procentische Zusammensetzung derselben. Wie P. Boullay bei seiner Untersuchung über die Azulmsäure gezeigt hat, entwickelt diese Substanz beim Erhitzen zuerst Cyanammonium, dann Cyan u. hinterlässt eine harte schwer verbrennliche Kohle. Das Cyanammonium scheint nicht fertig gebildet vorhanden zu sein, weil man die Substanz auf 50° erhitzen kann, ohne dass sie Ammoniak entwickelt. Vf. wird diese Untersuchungen weiter verfolgen, um die Natur dieses Umwandlungsproductes genauer zu studiren. Bereits beobachtet hat er, dass durch Aether eine krystallisirbare Substanz ausgezogen werden kann und dass die Cyanwasserstoffsäure, mit Aether oder Alkohol auf 100° erhitzt, eine analoge Umwandlung erleidet. (C. r. **83.** 344.)

Barth und **Senhofer,** Ueber die *Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulphosäure* und eine *neue Benzoldisulphosäure.* (Wiener Sitzungsber. **72.** 397; C. Bl. 1875. 741.)

H. Ost, Synthese *mehrbasischer Säuren aus Salicylsäure und Kohlensäure* Vf. theilt zuerst Versuche mit, welche er in weiterer Verfolgung der früher von ihm aufgefundenen Thatsache angestellt hat, dass Salicylsäure durch Erhitzen ihres Kalisalzes leicht in Paraoxybenzoësäure übergeht, das Natronsalz dagegen unter gleichen Umständen diese Säure nicht liefert (S. 163). Er war damals nicht über die Temperatur von 300° hinausgegangen,

und es war nun fraglich, ob nicht bei höherer Temperatur das Natron doch dieselbe Wirkung hervorbringen könne, welche das Kali schon bei 220° hervorbringt. Da sich das neutrale Natronsalz nicht so hoch erhitzen lässt, wandte er das basische salicylsaure Natron an, welches sehr gut eine Erhitzung über 300° verträgt. Die Erhitzung wurde in sauerstofffreien Medien vorgenommen und dabei zeigte sich, dass eine Umwandlung in Paraoxybenzoësäure auch unter diesen Umständen nicht erfolgt. Hierbei aber machte Vf. die Beobachtung, dass, wenn man die Erhitzung im Kohlensäurestrome vornimmt, aus der Salicylsäure durch Aufnahme von Kohlensäure 2 neue Säuren entstehen: *Phenoldicarbonsäure*, $C_6H_3(COOH)_2$ (OH), und *Phenoltricarbonsäure*, $C_6H_3(COOH)_3$ (OH). Hierbei zeigte sich, dass unterhalb 280° die Kohlensäure auf basisch-salicylsaures Natron so gut wie gar nicht einwirkt, auch bis 340° hin ist die Wirkung noch eine sehr langsame, indess entstehen beide Säuren; bei 360° ist die Reaction schon bedeutend schneller u. nach achtstündiger Einwirkung fand sich nur noch wenig Salicylsäure vor. Die günstigste Temperatur ist 370—380°. Das Hauptproduct ist immer die Phenoltricarbonsäure. Bei 440° wird zwar die Kohlensäure noch rascher aufgenommen, aber die Masse ist dann schon stark geschwärzt u. zum grossen Theile verkohlt. Will man vorzugsweise Dicarbonsäure gewinnen, so muss man Sorge tragen, dass die Kohlensäure nur kurze Zeit energisch einwirkt. Dies gelingt am besten bei nahezu 400°, wobei allerdings ein Theil der Substanz durch Verkohlung verloren geht. Für die Entstehung der Dicarbonsäure giebt Vf. die Gleichung:

$$3\left(C_6H_4(ONa)COONa\right) + CO_2 = C_6H_5OH + 2\left(C_6H_3(ONa)(COONa)_2\right);$$

für die Tricarbonsäure würde dieselbe noch complicirter sein. Die Phenoldicarbonsäure ist eine zweibasische Oxysäure, eine Oxyphtalsäure. Sie muss also drei Reihen von Salzen liefern: neutrale, saure und sogen. basische, d. h. solche, in welchen auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyles durch Metalle vertreten ist. Die Phenoltricarbonsäure ist eine dreibasische Oxysäure; auch sie enthält noch das Hydroxyl des Phenols und es müssen also 4 Reihen Salze von ihr existiren. Von beiden Säuren hat Vf. verschiedene Salze und die Aether dargestellt.

Um die Frage zu beantworten, ob die Tricarbonsäure im Stande ist, noch mehr Kohlensäure aufzunehmen und in eine 4-, resp. 5 basische Säure überzugehen, wurden mehrere Versuche angestellt, indess mit negativem Resultate. Sowohl neutrales und basisches tricarbonsaures Natron wie auch die Kalisalze geben beim Erhitzen mit Kohlensäure immer nur wieder Tricarbonsäure. Freilich ist es nicht unmöglich, dass sich eine Säure von höherer Basicität in geringer Menge zwar gebildet hat, aber übersehen wurde. Vf. wird deshalb seine Versuche wiederholen und die Producte nochmals einer gründlichen Prüfung unterwerfen. Ebenso wird er das Studium der beiden beschriebenen Säuren fortsetzen und namentlich festzustellen suchen, in welcher Beziehung sie zu den bekannten Phtalsäuren, resp. den von Fittig und Baeyer entdeckten Benzoltricarbonsäuren stehen. Ob die Oxytrimesinsäure, welche durch Oxydation der Oxyuvitinsäure Oppenheim's (S. 326) sich wahrscheinlich wird erhalten lassen, mit obiger Phenoltricarbonsäure identisch oder nur isomer ist, wird vielleicht schon die nächste Zukunft lehren. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 93.)

Fr. Goppelsröder, *Elektrochemische Studien über die Benzolderivate.* Zusammenstellung der vom Vf. einzeln veröffentlichten Abhandlungen. (Pol. J. **221**. 75.)

J. de Montgolfier, Ueber das *Rotatationsvermögen der isomeren Camphole.* (C. r. **83**. 341.)

Schardinger, Ueber *Nitroderivate der Anthraflavonsäure.* (Wien. Sitzungsber. **72**. 413; C.-Bl. 1875. 741.)

Ad. Kopp, Ueber die *Umwandlung der drei Bromcinchonine in die entsprechenden Oxybasen.* (Arch. Pharm. [3] **9**. 34.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. v. Lösecke, Beiträge zur Kenntniss *essbarer Pilze.* Vf. hat mehrere Sorten essbarer Pilze untersucht und darin die Trockensubstanz, die Rohfaser, die Cellulose, das Proteïn (aus dem Stickstoffgehalte berechnet), das Fett, die Asche, die Kohlenhydrate u. Extractivstoffe bestimmt. Er stellt die Resultate in folgender Tabelle (s. S. 678) zusammen. Seine eigenen Untersuchungen erstrecken sich auf Nummer 1—16; hinzugefügt sind 17—21 nach Kohlrausch, 22—24 nach Siegel, 25—32 aus Mentzel und v. Lengerke-Kalender. Es ergiebt sich daraus, dass der Nahrungswerth der Pilze den vieler vegetabilischen Nahrungsmittel übersteigt und sich dem der verschiedenen Fleischsorten nähert.

	Auf frische Substanz berechnet							Auf trockne Substanz berechnet				
	Wasser	Trocken-substanz	Proteïn	Asche	Fett	Kohleh.-Extr.	Faser	Proteïn	Asche	Fett	Kohleh.-Extr.	Faser
1. Fistulina hepatica	85,00	15,00	1,59	0,94	0,12	11,40	1,95	10,60	6,33	0,81	69,26	13,00
2. Clavaria Botrytis	89,35	10,65	1,31	0,66	0,29	7,66	0,73	12,32	6,23	2,80	71,80	6,85
3. Polyporus ovinus	91,00	9,00	1,20	0,21	0,86	4,73	2,00	13,34	2,33	9,60	52,51	22,22
4. Boletus granulatus	88,50	11,50	1,61	0,75	0,23	7,49	0,82	14,02	6,42	2,04	70,39	7,13
5. Agaricus melleus	86,00	14,00	2,27	1,05	0,73	9,14	0,81	16,26	7,50	5,21	65,25	5,78
6. Boletus bovinus	91,34	8,66	1,49	0,52	0,41	5,52	0,72	17,24	6,00	4,80	63,65	8,31
7. Agaricus mutabilis	92,88	7,12	1,40	0,46	0,17	4,47	0,62	19,73	6,46	2,40	62,71	8,70
8. Boletus elegans	91,10	8,90	1,88	0,53	0,14	5,75	0,60	21,21	6,00	1,60	64,45	6,74
9. Agaricus caperatus	90,67	9,33	1,91	0,56	0,19	5,52	1,15	20,53	6,02	2,11	59,02	12,32
10. Boletus luteus	92,25	7,75	1,72	0,49	0,29	4,45	0,80	22,24	6,39	3,80	57,25	10,32
11. Agaricus ulmarius	84,67	15,33	4,02	1,94	0,49	7,93	0,95	26,26	12,65	3,20	51,63	6,26
12. Agaricus Procerus	84,00	16,00	4,65	1,12	0,57	8,55	1,11	29,08	7,00	3,60	53,39	6,93
13. Agaricus oreades	91,75	8,25	2,93	0,87	0,19	3,59	0,67	35,57	10,57	2,40	43,34	8,12
14. Agaricus Prunulus	89,25	10,75	4,11	1,61	0,14	4,08	0,81	38,32	15,00	1,38	37,77	7,53
15. Agaricus excoriatus	91,25	8,75	2,69	0,83	0,45	4,41	0,82	30,79	4,34	5,14	50,36	9,37
16. Lycoperdon Bovista	86,92	13,08	6,62	1,20	0,41	3,42	1,43	50,64	9,18	3,20	26,05	10,93
17. Boletus edulis	—	—	—	—	—	—	—	22,82	6,22	1,98	62,43	6,55
18. Cantharellus cibarius	—	—	—	—	—	—	—	23,43	8,19	1,38	57,53	9,47
19. Clavaria flava	—	—	—	—	—	—	—	24,43	9,75	2,13	56,75	6,94
20. Morchella esculenta	—	—	—	—	—	—	—	33,90	9,74	1,71	48,07	6,58
21. Tuber cibarium	—	—	—	—	—	—	—	36,32	9,73	2,48	23,00	28,31
22. Morchella conica	—	—	—	—	—	—	—	36,25	8,97	1,52	44,11	6,20
23. Helvella esculenta	—	—	—	—	—	—	—	26,31	—	2,25	55,52	6,89
24. Agaricus campestris	—	—	—	—	—	—	—	20,63	5,30	1,79	64,89	7,39
25. Kalbfleisch	62,30	37,70	16,60	4,48	16,20	—	—	44,03	—	—	—	—
26. Ochsenfleisch	54,00	46,00	17,80	5,56	22,60	—	—	38,70	—	—	—	—
27. Linsen	14,50	85,50	23,80	3,00	2,60	52,00	6,90	27,83	—	—	—	—
28. Erbsen	13,30	85,70	22,40	2,50	2,50	51,60	9,20	26,13	—	—	—	—
29. Roggenmehl	14,00	86,00	10,50	1,60	1,60	70,80	1,50	12,20	1,86	1,86	82,32	1,74
30. Weizenmehl	12,60	87,40	11,00	0,70	1,20	73,00	0,70	13,62	0,80	1,37	83,52	0,80
31. diverse Kohlarten	80,00—	7,00—	2,28—	—	0,12—	2,14—	0,93—	14,90—	—	1,50—	30,20—	9,20—
	93,00	20,00	5,63	—	0,77	11,24	1,81	36,90		5,40	58,30	19,30
32. diverse Rübenarten	81,00—	8,00—	1,00—	0,70—	0,10—	8,40—	1,00—	5,43—	—	—	—	—
	92,00	19,00	1,60	1,00	0,20	15,40	1,70	12,32				

(Arch. Pharm. [3] 9. 133.)

J. Joubert und **Ch. Chamberland**, Ueber die *Gährung der Früchte* in einer Kohlensäureatmosphäre. (C. r. **83**. 354.)

Durin, Ueber *Cellulosegährung*, erzeugt durch Pflanzenstoffe, und über den Antheil, den der *Zucker bei der Bildung der Cellulose in den Pflanzen* nimmt. Vf. beschreibt zuerst Versuche, wo er die Cellulosegährung durch frischen Rapssamen hervorgerufen hat und spricht dann über analoge Vorgänge in den Pflanzen. (C. r. **83**. 355.)

E. Schulze, Ueber *Schwefelsäurebildung in Keimpflanzen*. (Landw. Vers.-St. **19**. 172.)

Wiesner, Untersuchungen über den *Einfluss des Lichtes und der strahlenden Wärme auf die Transpiration der Pflanze*. Sowohl die leuchtenden Strahlen, als auch die dunklen Wärmestrahlen verstärken die Transpiration der Pflanze. Der Einfluss der ultravioletten Strahlen auf diesen Process konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch hat es den Anschein, dass diese Strahlengattung hierbei nur wenig leistet. Bei Anwendung einer Gasflamme tritt der Einfluss der dunklen Wärme auf die Transpiration relativ stärker als bei Benutzung des Sonnenlichtes hervor. Eine unter einem Drucke von 13 Mmtr. Wassersäule brennende Gasflamme, deren Leuchtkraft gleich 6,5 Walrathkerzen, in Betreff des Einflusses auf die Transpiration verglichen mit dem Sonnenlichte ergab, dass unter den sonst gegebenen äusseren Bedingungen von der Wirkung des Lichtes auf die Transpiration der Versuchspflanzen bei ersterer Lichtquelle 57, bei letzterer 21 p. c. den dunklen Wärmestrahlen zufallen. Die lange bekannte, aber unerklärt gebliebene Steigerung der Transpiration grüner Pflanzen durch das Licht hat ihren Hauptgrund in der Absorption des Lichtes durch das Chlorophyll und in dem hierbei statthabenden Umsatze von Licht in Wärme, wodurch die Spannkraft der in den Gasräumen der beleuchteten Pflanze enthaltenen Wasserdämpfe gesteigert, die relative Feuchtigkeit vermehrt und ein Austritt von Wasserdampf in die Atmosphäre hervorgerufen wird. Dieser Sachverhalt wurde auf drei verschiedenen Wegen dargethan: durch Vergleich der Transpiration von in ihrer Organisation fast völlig übereinstimmenden grünen und etiolirten Pflanzen im Lichte: durch Transpirationsversuche im objectiven Spectrum, und durch Transpirationsversuche hinter Chlorophyllösungen. Auf dem ersten Wege wurde gezeigt, dass die Anwesenheit des Chlorophylls die Transpiration im Lichte in der auffälligsten Weise steigert. Auf dem zweiten wurde dargethan, dass Dehérain's Angabe, die am meisten leuchtenden Strahlen des Lichtes begünstigen die Transpiration am meisten, unrichtig ist, und bewiesen, dass vielmehr die dem Bereiche der Absorptionsstreifen des Chlorophyllspectrums angehörigen Lichtstrahlen diese Function haben. Der dritte Weg lehrte im Grunde dasselbe; es stellte sich heraus, dass die Lichtstrahlen, welche eine Chlorophyllösung passirten, nur eine schwache Wirkung auf transpirirende grüne Pflanzen ausüben, da beim Durchgange des Lichtes durch die grüne Lösung jene Lichtstrahlen ausgelöscht wurden, welche auf die verdunstende Pflanze am stärksten wirken. Auch andere Farbstoffe, wie z. B. das Etiolin, können durch ihre Fähigkeit, Licht in Wärme umzusetzen, in ähnlicher Weise wie das Chlorophyll die Transpiration der Pflanze im Lichte begünstigen. Doch leistet das Chlorophyll in dieser Richtung weitaus mehr als die übrigen der untersuchten Farbstoffe der lebenden Pflanze Die Oeffnung der Stomata im Lichte spielt bei der Verstärkung der Verdunstung im Lichte nur eine untergeordnete Rolle. Die vorliegende Arbeit erklärt in einfachster Weise die sogenannte Verdunstung der Pflanze im dampfgesättigten Raume, die physiologische Bedeutung der im Chlorophyllspectrum auftretenden Absorptionen und macht mit einer neuen Function des Chlorophylls: vom Lichte getroffen die Transpiration der Pflanze und hierdurch die Flüssigkeitsbewegungen im Pflanzenkörper gerade unter Umständen zu steigern, welche der Assimilation am günstigsten sind, bekannt. (Wien. Anz. 1876. 137.)

G. Reinders, Beitrag zur Kenntniss der *Einwirkung des Meerwassers auf den Boden*. (Landw. Vers.-St. **19**. 190.)

G. Reinders, Die *Zusammensetzung der Kapokkuchen* u. ihr Fütterungs u. Düngungswerth. (Landw. Vers.-St. **19**. 161.)

J. Munk, Zur Kenntniss der *phenolbildenden Substanz im Harne*. Menschlicher Harn wurde zur Feststellung seines Gehaltes an phenolbildender Substanz mit verdünnter Schwefelsäure versetzt (1 Lit. Harn 100 C.-C. Säure), nach mehrstündigem Stehen auf dem Sandbade destillirt, so lange als das Dessillat noch durch Bromwasser getrübt wurde und schliesslich das ganze Destillat bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser versetzt. Das ausgeschiedene Tribromphenol wurde mit bromhaltigem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus dem Harne von 24 Stunden wurde so bei vorwiegend animalischer Kost 0,006 Tribromphenol erhalten. Aus 1000 C.-C. Pferdeharn wurde 5,214 Tribromphenol gewonnen, also unverhältnissmässig mehr. Bei reichlichem Genusse von Vegetabilien (Blätter- und Gurkensalat, Roth- und Blaubeeren) neben dem Fleische stieg die Phenolmenge auf das 3—8fache. Vf. versuchte dann an sich einige der sog. aromatischen Reihe angehörende Substanzen. Schultze und Naunyn haben angegeben, dass nach Einnahme von Benzol Phenol im Harne erscheine. Bei dem Verfahren, das sie zum Nachweise anwendeten (Destilliren des Harns mit Schwefelsäure), musste die etwa vor-

handene phenolbildende Substanz zerlegt werden, die Versuche beweisen somit nicht direct die Gegenwart vom Phenol im Harne. (Gegenüber der Angabe des Vf's., dass die Beobachtungen von Schultze und Naunyn von keiner Seite bestätigt seien, erinnert E. Salkowski daran, dass Steinauer nach Eingeben von Bromal das Auftreten von Bromphenol im Harne constatiren konnte. Auch hier war allerdings der Harn mit Säure destillirt.) Verf. nahm 2,5 Grm. Benzol p. d.; der darnach entleerte Harn gab, für sich destillirt, ein klares Destillat, frei von Benzol und Phenol; wurde dagegen mit Säure destillirt, so enthielt der Harn weit mehr Phenol als vorher. Im Maximum wurde aus dem Harne von 24 Stunden 0,101 Tribromphenol erhalten. Nach Einnahme von Phenol war die phenolbildende Substanz nicht vermehrt, dagegen fand sich, entsprechend den Angaben von Naunyn und Riess, eine Vermehrung der Hippursäure im Harne. (Med. C.-Bl. **14**. 563.)

Buchheim, Ueber *Kosin*. (Arch. Pharm.; N. Rep. Pharm. **25**. 423.)

Buchheim, Zur Verständigung über den *wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns*. (N. Rep. Pharm. **25**. 426.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Laspeyres, Ueber die chemische Constitution des *Maxit*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 370.)

R. Hermann, Untersuchungen über die Zusammensetzung von Shepard's *Hermannolith*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **13**. 386.)

F. Pisani, *Mineralogische Notizen*: *Amesitt* von Chester; *Euchlorit*; gelber *Spessartin* von Saint-Marcel; *Bastit* (Schillerspath) von der Insel Elba. (C. r. **83**. 166.)

A. Cossa, Analyse des *Syenits* von Biella, und der ihn zusammensetzenden Mineralspecies. Die Dichte des Syenits wurde 2,71, nach dem Schmelzen 2,43 gefunden. Im gepulverten Zustande wird er von Wasser nur langsam angegriffen, rascher bei 100°, oder von Wasser, welches Gyps, Ammoniumnitrat oder Kohlensäure gelöst enthält. In Folge der Gegenwart von Titanitkrystallen enthält der Syenit 0,26 p. c. Titansäure; es wurde auch 0,58 p. c. Phosphorsäure gefunden. Lithium, Cäsium und Rubidium konnten nicht entdeckt werden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1126.)

H. Vohl, Zusammensetzung des *ocherartigen Quellenabsatzes der Mineralquelle bei Birresborn in der Eifel*. Dieser Niederschlag ist zum Theil (22,7837 p. c.) in Salzsäure unlöslich. Die procentische Zusammensetzung des löslichen Theiles ist folgende:

Eisenoxyd	83,2535	Phosphorsäure	2,5324
Kohlens. Kalk	3,7414	Arsenige Säure	1,3388
„ Magnesia	1,3283	Lithion	Spuren
Thonerde	0,0318	Kupferoxyd	Spuren
Manganoxydul	0,0665	Wasser u. organ. Subst.	6,8996
Kieselsäure	0,8407		100,0000

Fresenius, *Analyse der Mineralquelle bei Birresborn* in der Eifel. Diese Quelle ist bereits zwei Mal von Vohl untersucht worden (1875. 473; 1876. 231). Ausserdem hat Vohl noch den ocherartigen Bodenabsatz der Quelle (s. d. vorsteh. Mittheil.) analysirt. Die Resultate der Analyse des Vfs., welche mehrfach von den Vohl'schen abweichen, sind folgende:

Zusammensetzung des Mineralwassers in 1000 Gewichtstheilen:

	a. einf. Carbonate	b. wasserfr. Dicarbonate ber.
Kohlensaures Natron	2,015634	2,851681 p. m.
„ Lithion	0,002099	0,003346
„ Kalk	0,189575	0,272988
„ Baryt mit etwas Strontian	0,000126	0,000154
„ Magnesia	0,717198	1,092873
„ Eisenoxydul	0,025159	0,035116
„ Manganoxydul	0,000483	0,000668
Schwefelsaures Kali	0,052091	0,052091
„ Natron	0,135926	0,135926
Chlornatrium	0,357620	0,357620
Bromnatrium	0,000363	0,000363
Jodnatrium	0,000005	0,000005
Phosphorsaures Natron	0,000228	0,000228
Kieselsäure	0,024532	0,024532
Summe der festen Bestandtheile	3,521339	4,827591 p. m.
Kohlens., mit den Carbonaten zu Dicarb. verbunden	1,306252	—
Kohlensäure, völlig freie	2,333967	2,333967
Summe aller Bestandtheile	7,161558	7,161558 p. m.

In unwägbarer Menge wurden gefunden: geringe Spuren von Thonerdeverbindungen, borsaures Natron, salpeters. Natron, Schwefelwasserstoff und Stickgas. Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur u. Normalbarometerstand: die völlig freie Kohlensäure in 1000 C.-C. Wasser 1237,1 C.-C., die freie und halb gebundene Kohlens. 1929,5 C.-C. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 61.)

G. Tissandier, Ueber die Gegenwart von *Nickel in einem atmosphärischen eisenhaltigen Staube.* Im Mai 1875 hat Vf. bei St.-Marie-du-Mont (Manche) Staub gesammelt, aus welchem er durch den Magnet eine ansehnliche Menge (124 Mgrm.) Eisentheilchen ausziehen konnte. Dieses Eisen erwies sich nickelhaltig, woraus sich die kosmische Natur dieses Staubes ergiebt. (C. r. **83.** 75.)

G. Tissandier, Mikroskopische Untersuchung des *atmosphärischen Eisenstaubes* und der von der Oberfläche der *Meteoriten* abgetrennten Fragmente. (C. r. **83.** 76.)

T. L. Phipson, Ueber den *metallischen Staub der Atmosphäre.* Verf. erinnert daran, dass er zuerst im J. 1866 die Gegenwart von Eisenkörnchen im atmosphärischen Staube nachgewiesen und darüber in einem Anhange zu seinem Werke über die Aërolithen (Meteors. aërolithes and falling stars, 1867. 230) berichtet habe. Er stellte zu diesem Zwecke in der Luft Glasplatten auf, die mit Glycerin überzogen waren u. prüfte diese dann mikroskopisch und chemisch. (C. r. **83.** 364.)

7. Analytische Chemie.

O. Helm, Zur *mikroskopischen Prüfung von Wässern.* (Arch. Pharm. [3] **9.** 46.)

Ad. Carnot, Ueber die *qualitative und quantitative Bestimmung des Kalis.* Mit Hülfe der Reaction, welche Vf. vor Kurzem (S. 658) ausführlich beschrieben hat, führt er die Bestimmung des Kalis in folgender Weise aus. 1. *Qualitative Bestimmung:* Man löst in einigen Tropfen Salzsäure 1 Thl. basisch salpetersaures Wismuth (z. B. 0,5 Grm.), löst andererseits in einigen C.-C. Wasser ungefähr 2 Thle. (1—1,25 Grm.) krystall. Natriumhyposulphit, giesst letztere Lösung in die erstere und fügt überschüssigen starken Alkohol hinzu. Wird das so bereitete Reagens mit wenigen Tropfen eines gelösten Kalisalzes zusammengebracht, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag; mit einem nicht gelösten Salze tritt eine hellgelbe, sehr deutlich wahrnehmbare Färbung ein. Alle Kalisalze mit Mineralsäuren eignen sich für diese Reaction. Nur Baryt und Strontian können Irrthümer verursachen wegen der weissen Doppelsalze, die sie mit dem Reagens bilden. Da diese Basen aber sehr selten mit dem Kali zusammen vorkommen, so ist es leicht, sie zu erkennen und zu beseitigen. Wenn man eine Salzlösung hat, welche nur wenig Milligrm. Kali enthält, so dampft man dieselbe auf ein sehr kleines Volum oder auch zur Trockne ein, um dann die Reaction deutlich zu erhalten. Man kann auch zu wiederholten Malen ein Stück Filtrirpapier mit der Lösung tränken, trocknen und dann mit dem Reagens betupfen. Die gelbe Färbung zeigt sich alsdann an den Rändern des Papiers. — 2. *Quantitative Bestimmung:* Verf. hat seine Versuche hauptsächlich auf Chlorüre, Nitrate und deren Gemenge ausgedehnt, doch glaubt er annehmen zu dürfen, dass unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln auch Sulphate dafür geeignet sein dürften. Jedenfalls ist es leicht, die alkalischen Sulphate durch Zusatz von Chlorbarium und Elimination des überschüssigen Baryts in Chloride zu verwandeln. Zur Darstellung bedarf man Wismuthchlorür und Natriumhyposulphit. Man löst letzteres unmittelbar vor dem Versuche in einer kleinen Menge Wasser. Das Wismuthchlorür stellt man dar, indem man das gepulverte Metall mit einigen Tropfen Salpetersäure übergiesst, damit eintrocknet und dann mit einer geringen Menge Salzsäure erhitzt. Hat man basisch salpetersaures Wismuth, so genügt es, die nöthige Menge davon in der Kälte mit Hülfe einiger Tropfen Salzsäure zu lösen. Die Flüssigkeit, in der man das Kali bestimmen will, muss auf ein geringes Volum (10—15 C.-C.) gebracht werden, so dass das Volum der gesammten gemischten Lösungen nicht mehr als 20—25 C.-C. beträgt. Für 1 Thl. Kali, welches man in der Flüssigkeit annimmt, braucht man ca. 2 Thle. Wismuth oder $2^1/_2$ Thle. basisches Nitrat mit 7 Thln. krystall. Hyposulphit. Man bringt die kalihaltige Lösung in einen kleinen Kolben, setzt zuerst die salz. Wismuthlösung und darauf die Hyposulphitlösung zu, mischt rasch, verdünnt mit einem grossen Ueberschusse (200—250 C.-C.) Alkohol, schüttelt tüchtig und lässt absetzen. Der gelbe Niederschlag des Doppelhyposulphits sammelt sich bald am Boden. Nach $^1/_4$ Stunde kann man ihn abfiltriren und sorgfältig mit Alkohol waschen. Dieser Niederschlag ist zu veränderlich, um unmittelbar zur Bestimmung benutzt werden zu können. Uebrigens könnte es auch leicht geschehen, dass er andere in Alkohol schwer lösliche Salze, z. B. Nitrate, Sulphate etc., sowie freien Schwefel oder Schwefelmismuth enthält. Man löst deshalb den Niederschlag noch feucht auf dem Filter in einer hinreichenden Menge Wasser, welches die unlöslichen Substanzen zurücklässt, schlägt das Wismuth durch Schwefelammonium nieder, wätcht durch Decantiren, sammelt auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° und wägt. Da nach der früher angegebenen Zusammensetzung des Doppelsalzes 3 Aeq. Kali und 3 Aeq. Wismuth vorhanden sind, so

erhält man das Gewicht des Kalis, indem man das des Schwefelwismuths mit dem Verhältnisse $\frac{3K\Theta}{Bi_2S_3} = 0{,}549$ multiplicirt. (C. r. **83.** 390.)

E. Hart, *Volumetrische Bestimmung des Eisens.* Um die zur Titrirung des Eisens mittels übermangans. Kaliums nöthige Reduction vollständig auszuführen, schlägt Vf. vor, das zu untersuchende fein gepulverte Erz 3 Stunden lang im Porcellanrohre im Wasserstoffstrome zu glühen und dann in heisser Schwefelsäure zu lösen. Man darf nicht mehr als 0,3 Grm. anwenden. (Chem. N. **34.** 65.)

Kleine Mittheilungen.

Neues System der Quecksilbergewinnung auf nassem Wege, von Sieveking. Verf. äussert sich in Bezug auf die von Patera gegebene Kritik seines Systems der Quecksilbergewinnung (S. 142) folgendermassen: „Die Kritik des Herrn Patera bezieht sich auf einen von mir in einer S. Francisco-Zeitschrift veröffentlichten Aufsatz, in welchem ich mich bemühte, kurz die Mängel der dortigen Gewinnungssysteme hervorzuheben. Leider scheint es, dass bei dem Drucke dieser kleinen Abhandlung sich einige Irrthümer eingeschlichen haben, denn aus der Kritik wird es mir wenigstens klar, dass wahrscheinlich für „an alloy of copper and zinc", copper or zinc gesetzt sein muss, wodurch allerdings etwas gefolgert werden könnte, was meiner Absicht sehr fern lag. Herr Patera findet zunächst ganz begründeter Weise einen Uebelstand in der Anwendung von metallischem Kupfer für sich und ebenfalls in der von reinem Zinke behufs Ansammlung des freigewordenen Quecksilbers, da das erstere sich nur schwer mit Quecksilber amalgamirt, das letztere aber alles Kupfer aus der ursprünglich angewandten Kupferchlorürlösung fällen und die ganze Reaction dadurch verschoben würde.

Diesem Uebelstande wird aber leicht dadurch abgeholfen, dass man eine Legirung von Kupfer und Zink (granulirt) verwendet, wodurch das Quecksilber leicht aufgenommen und kein oder doch nur sehr wenig Kupfer aus der Lösung entfernt wird. (Besonders wirksam zeigten sich Granalien, welche zuvor zur Bereitung des Kupferchlorürs benutzt worden waren.) Auf diese Weise wird nur sehr wenig zerschlagenes Quecksilber gebildet werden, wenn die Consistenz des Schlammes richtig getroffen und die Bewegung der Fässer nicht zu sehr beschleunigt wird.

Zeigt eine herausgenommene Probe nach einer durch Erfahrung erkannten Rotationsdauer an, dass kein Zinnober mehr unzersetzt existirt (durch Abschlämmen und Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure, wodurch ein etwaiger Ueberzug von Schwefelkupfer oder schwarzem Quecksilber entfernt und dem noch restirenden Zinnober seine charakteristische Farbe wieder gegeben wird), so kann man die Ansammlung von etwa zerschlagenem Quecksilber und gleichzeitig die Wiedergewinnung des noch in Lösung befindlichen Kupfers durch Zugabe einer genau entsprechenden Menge von Zinkamalgam bewirken. Lässt man das Fass nun noch eine kurze Zeit rotiren und dann eben so wie bei der Amalgamation des Silbers eine kurze Zeit in Ruhe nach vollständiger Füllung mit Wasser, so lässt sich das Amalgam leicht entfernen, da es in ziemlich zusammenhängender Form sich am Boden befindet. Um Verlust möglichst zu vermeiden, zapft man nicht unten ab, sondern lässt die Flüssigkeit so viel wie thunlich durch Neigen aus dem oberen Spunde ablaufen, und entfernt den letzten Theil mit dem Amalgam mittels einer Kratze, welche durch eine am Ende des Fasses hergestellte Oeffnung eingeführt werden kann. Die Reinigung des Amalgams geschieht in Bottichen mit Rührvorrichtung, eben so wie die Trübe noch durch ähnliche Apparate geleitet wird, worin sich etwa mechanisch fortgerissene Amalgamtheilchen ansammeln können.

Der ganze Process wird also aus folgenden Operationen bestehen: Mahlen der Erze in Kollermühlen (trapiche) unter Wasser, Einfüllung des etwa getrockneten Schlammes in die Fässer, Bereitung der Kupferchlorürlösung und Zulassung derselben in die Fässer, Entleerung der Fässer in Bottiche zum Abschlämmen des Amalgams, Destillation des gewonnenen Amalgams bei niedriger Temperatur. Rückstände fallen nur bei der Destillation des Amalgams, welche direct wieder zur Bereitung von Kupferchlorür verwandt werden können, da aus der von den Fässern ablaufenden Trübe bereits das Kupfer entfernt ist.

Die sämmtlichen Operationen verlangen nur in sehr beschränkter Weise die Anwendung von Handarbeit und Brennmaterial und glaubt der Verf. demgemäss, dass in gewissen Fällen, besonders wo Wasser als Betriebskraft benutzt werden kann u. bei nicht zu hohen Kupferpreisen, sein System zur Anwendung geeignet sein dürfte." (B.- u. H.-Ztg. **35.** 169.)

Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes, von O. Wachsmuth. Vf. hat bei Gelegenheit einer Unregelmässigkeit im Gange einer Eismaschine Veranlassung gefunden, den Gehalt der wässerigen Ammoniakflüssigkeit in verschiedener Concentration von Neuem zu bestimmen. Die Resultate sind folgende:

Spec. Gew. bei 12°C.	1 Kilo enth. Ammoniak in Grm.	1 Lit. enth. Ammoniak in Grm.	1 Liter besteht aus	
			Wasser in C.-C.	verflüss. Ammon. in C.-C.
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,872	376,9	328,6	543,4	456,6
0,874	369,4	322,8	551,2	448,8
0,876	362,0	317,1	558,9	441,1
0,878	354,6	311,3	566,7	433,3
0,880	347,2	305,5	574,5	425,5
0,882	340,0	299,8	582,2	417,8
0,884	332,9	294,2	589,8	410,2
0,886	325,8	288,6	597,4	402,6
0,888	318,7	283,0	605,0	395,0
0,890	311,6	277,3	612,7	387,3
0,892	304,7	271,7	620,3	379,7
0,894	297,8	266,2	627,8	372,2
0,896	290,9	260,6	635,4	364,6
0,898	284,1	255,1	642,9	357,1
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,902	270,7	244,1	657,9	342,1
0,904	264,1	238,7	665,3	334,7
0,906	257,7	233,4	672,6	327,4
0,908	251,3	228,2	679,8	320,2
0,910	244,9	222,8	687,2	312,8
0,912	238,6	217,6	694,4	305,6
0,914	232,3	212,3	701,7	298,3
0,916	226,0	207,0	709,0	291,0
0,918	219,7	201,6	716,4	283,6
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,922	207,3	191,1	730,9	269,1
0,924	201,2	185,9	738,1	261,9
0,926	195,1	180,6	745,4	254,6
0,928	189,0	175,4	752,6	247,4
0,930	182,9	170,1	759,9	240,1
0,932	176,9	164,8	767,2	232,8
0,934	170,9	159,6	774,4	225,6
0,936	164,9	154,3	781,7	218 3
0,938	158,9	149,0	789,0	211,0
0,940	152,9	143,7	796,3	203,7
0,942	147,1	138,5	803,5	196,5
0,944	141,3	133,3	810,7	189,3
0,946	135,6	128,2	817,8	182,2
0,948	129,9	123,1	824,9	175,1
0,950	124,2	118,0	832,0	168,0
0,952	118,7	113,0	839,0	161,0
0,954	113,2	108,0	846,0	154,0
0,956	107,8	103,0	853,0	147,0
0,958	102,4	98,1	859,9	140,1
0,960	97,0	93,1	866,9	133,1
0,962	91,6	88,1	873,9	126,1
0,964	86,2	83,0	881,0	119,0
0,966	80,8	78,0	888,0	112,0
0,968	75,5	73,0	895,0	105,0
0,970	70,2	68,0	902,0	98,0
0,972	65,2	63,3	908,7	91,3
0,974	60,2	58,6	915,4	84,6
0,976	55,2	53,8	922,2	77,8
0,978	50,2	49,1	928,9	71,1
0,980	45,3	44,3	935,7	64,3
0,982	40,4	39,6	942,4	57,6
0,984	35,5	34,9	949,1	50,9
0,986	30,6	30,1	955,9	44,1
0,988	25,8	25,5	962,5	37,5
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

(Arch. Pharm. [3] 8. 510.)

Verwendung eines neuen Eisensalzes zum sogen. Verstählen der zum Kunstdruck bestimmten Kupferplatten, von R. Böttger. Das auf elektrolytischem Wege aus gewissen Eisendoppelsalzen abgeschiedene Eisen zeichnet sich bekanntlich durch die vom Verf. vor länger als dreissig Jahren entdeckte Eigenschaft, ungewöhnlich hart, fast härter als Stahl zu sein, aus, und wird deshalb benutzt, um gravirte, zum Kunstdruck bestimmte Kupferplatten mit einer dünnen glänzenden Schicht solchen Eisens zu überziehen. Man umgeht dadurch das ausserordentlich zeitraubende Vervielfältigen solcher Platten auf galvanoplastischem Wege und kann mit grosser Leichtigkeit, falls endlich nach längerem Gebrauche durch das Einschwärzen diese Platten einmal stellenweise gelitten haben sollten, den dünnen Ueberzug wieder mittels Salzsäure vollständig entfernen und in wenigen Augenblicken ihn dann wieder erneuern. Zu diesem sogenannten Verstählen bedient man sich seither fast ausnahmslos des ursprünglich von dem Vf. entdeckten und warm empfohlenen schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks. Verfasser hat nun vor Kurzem die Beobachtung gemacht, dass sich zu diesem Verstählungsprocesse fast noch vortheilhafter eine Eisensolution eignet, die man auf folgende Weise bereitet: Man löst 10 Grm. Ferrocyankalium, 20 Grm. weinsaures Kali-Natron (sog. Seignettesalz) in 200 C.-C. destillirtem Wasser auf und fügt dazu eine Auflösung von 3 Grm. schwefelsaurem Eisenoxyd in 50 C.-C. Wasser. Dadurch entsteht eine massenhafte Ausscheidung von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau). Setzt man nun zu dem Ganzen tropfenweis, unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe, so lange eine Aetznatronlösung, bis der blaue Niederschlag wieder verschwunden, dann erhält man eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die nun direct zu dem in Rede stehenden Verstählen benutzt werden kann. Dieser Flüssigkeit kann man sich ausserdem auch mit Vortheil bedienen, um baumwollene Garne und Gewebe, ohne Mitanwendung einer Beize, schön blau zu färben. Bringt man zu dem Ende die betreffenden Stoffe in diese zuvor schwach erwärmte Flüssigkeit, bis sie gänzlich davon durchdrungen sind, lässt sie hierauf an der Luft trocknen und trägt sie schliesslich in höchst verdünnte Schwefelsäure (1 : 50) ein, dann erscheinen sie, nach gehörigem Auswaschen und Trocknen, schön blau gefärbt. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a/M. 1874—75. 19.)

Technische Notizen.

Ueber die Verseifung von Neutralfetten in Autoclaven, von Fr. Nitsche. Die Destillation der Fettsäuren in Verbindung mit der Verseifung der Neutralfette in Autoclaven erweist sich, ganz abgesehen von darauf ausschliesslich beruhender Fabrication, von grösstem Werthe für die rationelle Aufarbeitung von Retourgängen, wie für die Erhöhung des Pressausbringens durch Mischung der gross krystallisirenden Destillationsproducte mit den Fettsäuren, die durch Kalkverseifung und Zersetzung gewonnen wurden. Für das Resultat der Destillation ist selbstredend neben der Zweckmässigkeit der Apparate die Beschaffenheit des Destillationsgutes entscheidend.

Die von Droux aufgestellte Bedingung der möglichst niedrigen Temperatur lässt sich mit grosser Stundenproduction leicht vereinen durch entsprechendere Anordnung der Dampfgebung u. Condensatoren, sowie durch continuirlichen und sorgfältigst regulirten Nachlauf der zur Destillation kommenden Fettsäuren. Ueber die Beschaffenheit des Destillationsgutes aber muss man sich durch Controle der Autoclavenarbeit klar werden. Die der Zerlegung entgehenden Neutralfettreste spielen in der ganzen Fettsäure-Industrie eine weit grössere Rolle als man glaubt. Den wahren Einblick in den Gang der Fabrication gewinnt man erst dann, wenn man sich gewöhnt, die erste Arbeit, die Verseifung der Neutralfette, thunlichst zu überwachen. Die unverseift gebliebenen Neutralfettreste beeinflussen das Pressresultat ebenso, wie sie beim Destillationsverfahren die Blasenrückstände vermehren, abgesehen von anderen dadurch veranlassten Unzukömmlichkeiten im Betriebe. In der Liesinger Millykerzenfabrik, wo alle Fabricationsphasen stets an der Hand der Analyse verfolgt werden, hat Vf. seiner Zeit Hunderte von Autoclavenoperationen controlirt und dabei folgende Methode als hinreichend genau und für Vergleiche jedenfalls sehr sicher in Anwendung gebracht. Mittels eines am Autoclaven angebrachten Hahnes wird Probe gezogen, von welcher eine gewogene Menge mit einem stets im Verhältnisse berechneten Quantum Schwefelsäure von bestimmtem spec. Gewichte zwei Mal gekocht wird. Die erhaltene, mit Wasser gewaschene Fettsäure wird rasch gekühlt und 10 Grm. derselben in 500 Grm. Alkohol (96 p. c.) im Wasserbade gelöst, wozu gewöhnliche cylindrische Flaschen mit nicht zu engem Halse gut verwendbar sind. Nach beendigter Lösung schliesst man die Flasche mit einem Korke und stellt sie zum Abkühlen hin. Die Neutralfettreste scheiden sich dabei flockig aus, und man kann mit einiger Uebung aus diesen Ausscheidungen sofort einen Schluss auf deren Quantität ziehen; eine quantitative Bestimmung lässt sich sehr rasch ausführen durch Filtriren, Nachwaschen mit kaltem Alkohol, Lösen des Filterinhaltes mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung in einem tarirten Gläschen. Obwohl diese Probe nur Annäherungsresultate liefert, da sich Neutralfette in stark fettsäurehaltigem Alkohol nicht unbedeutend lösen, und da die Temperatur die Ausscheidungen beeinflusst, so ist doch die relative Richtigkeit

der Probe durch genaues Einhalten gleicher Verhältnisse und Anwendung einer so grossen Alkoholmenge (eine nur 2procent. Fettsäurelösung) weitgehendst gewahrt.

Im Folgenden giebt Vf. eine Zusammenstellung von Resultaten, die sowohl die grosse Ungleichheit in der Autoclavenarbeit, als auch den Werth der Probe für Untersuchung anderer Fabricationsproducte zeigt.

Bezeichnung der Proben			Neutralfett	Bemerkungen
Stunden	at	Agentien	p. c.	
7	8—9	3 p. c. Kalk	15,270	Fettsäure-Schmelzp. 39°
8	„	„ „	5,520	„ „ 44°
9	„	„ „	0,812	„ „ 45°
6	„	„ „	2,880	
7	„	„ „	?	Entsprechend abnehmende Trübungen
8	„	„ „	?	
9	„	„ „	0,340	
7	„	1 „	1,660	
8	„	„ „	0,905	Entsprechende Trübungen
9	„	„ „	0,542	
16	„	Wasser allein	2,500	
7	„	„ „	1,796	Successiv geringere Trübungen
8—11	„	„ „	?	Dampfabzug
12	„	„ „	0,660	
12	„	„ „	0,896	Palmöl
12	„	„ „	1,350	1/3 Talg und 2/3 Palmöl
12	„	1 p. c. Schwefels.	2,800	Da diese Resultate nicht ermuthigten und auch für die Autoclaven zu fürchten stand wurden weitere Versuche mit Schwefelsäure unterlassen
14	„	„ „	1,290	
17	„	„ „	0,960	
21	„	„ „	0,400	
12	„	Wasser allein	2,260	
14	„	„ „	0,864	
14	„	2 p. c. Schwefels.	1,350	
Destillationsfettsäure			—	Nach 8 Tagen keine Spur einer Ausscheidung
Talg mit 6 p. c. conc. Schwefelsäure bei 135° 1 Stunde gerührt			25,498	
Fettsäure			1,815	
Fettsäure bei 105° mit 2 p. c. Schwefelsäure gerührt			1,024	
Fettsäure bei 121° mit 2 p. c. Schwefelsäure gerührt			0,688	
Filterpressfett			2,150	
2 Fettsäuren, nach Bock's Verfahren erhalten			—	Nach tagelangem Stehen keine Abscheidung

Es ist diese Probe noch manch anderer Anwendung fähig, auf welche Vf. gelegentlich zurückkommen wird. (Pol. J. **220.** 459.)

Ueber die französische Sodaindustrie, von R. D. Clapham. Vf. besuchte im Sommer des vorigen Jahres verschiedene französische Sodafabriken und hatte hierbei Gelegenheit, Vergleiche über den Stand dieser Industrie in Frankreich mit dem in England anzustellen. Als Ergebniss seiner Beobachtungen theilt er in der chemischen Gesellschaft in Newcastle on Tyne Folgendes mit:

Frankreich verdankt man das Verfahren, nach welchem gegenwärtig allgemein in England Soda hergestellt wird, da der Leblanc'sche Sodabereitungsprocess zuerst in Frankreich zur praktischen Ausbeutung kam; ebenso ist es mit dem Gay-Lussac'schen Verfahren zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure bei der Schwefelsäurefabrication, sowie mit vielen anderen chemischen Verfahren von bedeutendem praktischen Werthe. Es vergingen nur wenige Jahre, nachdem 1794 die erste Sodafabrik bei Paris eingerichtet worden war, dass William Losh diese Fabrication auch am Tyne einführte, und dürfte diese Gegend factisch die Wiege der englischen Sodaindustrie sein.

Clapham wünschte hauptsächlich über folgende Punkte Kenntniss zu erlangen: Ueber den Unterschied der Einrichtung der Fabriken in beiden Ländern, über die Qualität und die Preise der verwendeten Rohmaterialien, über die technischen Resultate, welche in den verschiedenen Branchen erzielt werden, und endlich über die Organisation der französischen Arbeiter und die an dieselben gezahlten Löhne. Diese verschiedenen Verhältnisse weichen nun zwar in Frankreich selbst nicht unbedeutend unter einander ab, indess findet sich dabei auch mancherlei allgemeiner Gültiges.

Es scheint, als ob in Frankreich über den Consum an Rohmaterialien in chemischen Fabriken und über die daraus erzielten Fabrikate keinerlei statistische Mittheilungen veröffentlicht werden.

Nach dem Consum an Kochsalz im Verhältnisse zu den daraus producirten Chemikalien lässt sich wohl am besten der Stand der Sodaindustrie beurtheilen und brachte CLAPHAM mit einiger Mühe in Erfahrung, dass der Verbrauch an Kochsalz in chemischen Fabriken 120000 Tonnen pro Jahr nicht übersteigt. Ein Theil davon wird zur Herstellung von Glaubersalz für Glasfabriken verwendet, während das Uebrige zur Sodabereitung dient. Wenn man berücksichtigt, dass der Jahresconsum an Kochsalz am Tyne allein 190000 Tonnen beträgt, so muss der Verbrauch in Frankreich ziemlich gering erscheinen. Das liegt aber hauptsächlich wohl daran, dass Frankreich sehr viel Soda von England einführt, ausserdem wohl auch mit an dem Umstande, dass in Frankreich in Folge des sonnigen Klimas und der reineren Atmosphäre die Verwendung von Chemikalien, zu deren Herstellung Soda benöthigt wird, eine weit geringere als in England ist.

Sodafabriken befinden sich in verschiedenen Gegenden Frankreichs, so in Rouen, Lille, Chauny, Alais, Marseille etc. Einige dieser Etablissements sind bedeutend und das eine derselben, welches CL. besuchte, consumirte allein 20000 Tonnen Kochsalz pro Jahr.

Die verwendeten Rohmaterialien rühren von verschiedenen Quellen her. Schwefelkiese werden meist aus Frankreich selbst erhalten, sowie aus Belgien. Ihr Preis loco Fabrik stellt sich auf 47 Mk. pro Tonne (in England 26 Mk.), Kochsalz stellt sich auf ca. 22,5 Mk. pro Tonne. Braunstein von 70 p. c. Gehalt kostet 170 Mk. die Tonne, Steinkohlen werden in grossen Quantitäten aus dem Pas de Calais, sowie von Belgien bezogen, gewisse Sorten indessen auch vom Tyne, sowie von Cardiff. Die französische Steinkohle genügt leidlich für Heizzwecke, giebt aber ziemlich viel Asche und kostet 21 bis $22^1/_2$ Mk. pro Tonne. Kalkstein ist sehr reichlich und billig im Lande zu haben und kostet nur einige Francs die Tonne. Man ersieht hieraus, dass Rohmaterialien sich in Frankreich viel theurer stellen als in England; dies rührt von der Lage der Fabriken und auch von anderen localen Ursachen her. Auf der anderen Seite sind die Arbeitslöhne viel niedriger als in England, aber dafür ist wiederum die Arbeitsleistung des französischen Arbeiters nicht unerheblich geringer als die des englischen. CL. konnte feststellen, dass in Frankreich der Tagelohn für die Arbeit in chemischen Fabriken durchschnittlich 20—30 p. c. niedriger ist als in England. Wie er sich durch den Augenschein überzeugte, sind die französischen Arbeiter durchaus thätig, mässig u. ordnungsliebend; Trunksucht scheint unter ihnen wenig verbreitet zu sein.

Im Allgemeinen kann behauptet werden, dass in Frankreich alle Rohmaterialien, welche in Sodafabriken Verwendung finden, weitaus theurer sind als in England, dass aber die Handarbeit billiger ist und dass die Qualität der fabricirten Producte eine weit bessere ist als die der von England nach Frankreich eingeführten. Die Kiese sind allgemein nicht kupferhaltig und enthalten 46 bis 48 p. c. Schwefel. Die Beschickung in den Röstöfen ist nur gering und übersteigt 7 Ctr. in 24 Stunden nicht. Die Röstöfen werden sehr sorgfältig bedient und geben eine Schlacke, welche nicht mehr als $1^1/_2$—$2^1/_2$ p. c. Schwefel enthält. Die Menge der producirten schwefligen Säure ist, wie man unter diesen Umständen erwarten kann, eine sehr reichliche und beträgt ca. 135 p. c. der Kiese. Mit Rücksicht auf das warme Klima im Sommer sind die Schwefelsäurekammern gewöhnlich vollständig überbaut und werden, namentlich in den Gängen, sehr sauber und rein gehalten. Die Arbeiter in dieser Abtheilung, sowie in den anderen, arbeiten 12 Stunden und verdienen einen Tagelohn von 3 Mk. gegen 5 Mk. in England. In der Abtheilung für Glaubersalzfabrication sind die Oefen gross und haben 3 Herde, es werden aber nur $2^1/_2$ Tonnen Kochsalz in 24 Stunden durchgesetzt gegen 10 Ton. in England. Dieses Quantum wird hauptsächlich deshalb so gering genommen, damit eine möglichst vollständige Condensation der Salzsäuredämpfe bewerkstelligt werden kann. Die Qualität der gewonnenen Sulphate ist in Folge dessen natürlich eine sehr vorzügliche. Die Salzsäuredämpfe werden zuerst durch lange Kühlschlangen geleitet und gelangen dann behufs ihrer Absorption über Wasser in ein System von Wulff'schen Flaschen, welche in verschiedenen Gegenden Frankreichs sehr sorgfältig und billig aus gebranntem Thone hergestellt werden. 100 solcher Flaschen gehören gewöhnlich zu einem Sulphatofen und am Ende derselben entweichen in Folge der langsamen und sorgfältigen Betriebsmethode nur noch Spuren von Chlorwasserstoffgas. Nach CL's. Ansicht dürfte diese Art der Condensation bedeutend weniger kostspielig und viel rationeller sein als die Steincondensatoren oder Coakesthürme, die in England Anwendung finden. Auch ist der Erfolg dieser Condensation ein entschieden günstigerer, wie dies die in der Nähe der Fabriken gelegenen grünen Felder und Bäume zur Genüge beweisen. Die auf diese Weise gewonnene Salzsäure ist sehr stark und wiegt durchschnittlich 30 bis 32° TWADDLE. Die Arbeiter verdienen einen Tagelohn von $3^1/_2$ Mk. bei 12 stünd. Arbeitszeit.

Der Schmelzprocess zur Ueberführung des Sulphates in Soda ist verschieden von dem in England üblichen. Das Sulphat, die Kohle und der Kalkstein werden vorher fein gemahlen und giebt man den Oefen weit stärkere Chargen, als dies in England gebräuchlich ist; dagegen ist die Anzahl der Schmelzen eine weit geringere. An einigen Orten werden 17—18 Ctr. pro Charge in Anwendung gebracht und 5 bis 6 Schmelzen in 12 Stunden gemacht, während wieder in anderen Fabriken die Chargen 40 Ctr. betragen, aber nur 2 bis 3 Schmelzen in 12 Stunden bewerkstelligt werden. Mit Rücksicht auf den langsameren Arbeitsgang und den geringeren Hitzegrad, der beim Schmelzen in Anwendung kommt, ist es möglich, nicht viel mehr als äquivalente Mengen der verschiedenen Körper zu verwenden und wird, statt wie in England Zuschläge von 50 p. c. Kohle zu geben, bereits mit ca. 25 bis 30 p. c. Kohle gearbeitet. Die erhaltene Schmelze ist bräunlich gefärbt und nicht so schwarz wie in England, sie ist so hart und dicht, dass es nöthig ist, dieselbe vor dem

Auslaugen in kleine Stückchen zu zerschlagen. Die Löhne in dieser Abtheilung betragen $3^1/_2$ Mk. pro Tag gegen $5^1/_4$ Mk. in England.

Die Sodalaugen werden allgemein in offenen Pfannen eingekocht, welche mit den abgehenden Feuergasen der Schmelzöfen geheizt werden; die sich ausscheidende Soda wird ausgekellt und die zurückbleibende Lauge auf kaustisches Natron verarbeitet. In einigen Fabriken löst man die so erhaltene Rohsoda in warmem Wasser auf, lässt absetzen und dampft die Lösung in gemauerten Flammöfen ein, wie solche in England vor 25 Jahren gebräuchlich waren. Die auf diese Weise erhaltene calcinirte Soda ist sehr schön weiss und rein und ähnelt dem englischen sogen. „raffinirten Alkali".

Aus dieser calcinirten Soda wird die französische krystallisirte Soda dargestellt, indem man die wässerige Sodalösung in kleinen eisernen Kästen von 0,38 bis 0,46 Mtr. Durchmesser und 0,23 Mtr. Tiefe krystallisiren lässt; man erhält auf diese Weise ein vorzügliches Fabrikat. Bei dem heissen Klima Frankreichs würde es sich nur schwierig ausführen lassen, die Sodalaugen in grossen Gefässen krystallisiren zu lassen, wie dies in England üblich ist. Bei alledem hat die in Frankreich auf die angegebene Weise gewonnene krystallisirte Soda ebenso grosskrystallinische Structur wie die englische. Die Krystallisirpfannen sind in Reihen aufgestellt, je 2 hinter- und 4 übereinander, und es scheint, als ob bei geeignetem Betriebe die Herstellungskosten der krystallisirten Soda mit Hülfe kleinerer Krystallgefässe auch nicht theurer kommen als bei Verwendung grosser Kästen, wie sie in England üblich sind. Die krystallisirte Soda wird in besonderen Trockenstuben auf Horden ausgebreitet, sorgfältig getrocknet und hierauf für den Pariser Markt in Fässer gepackt. Mit Rücksicht auf die Sorgfalt und Accuratesse, welche bei dieser Fabrication durchweg in Anwendung kommt, sowie auf die Reinheit des Fabrikates ist es erklärlich, dass die französische krystallisirte Soda auf dem Pariser Markte durchschnittlich 2 Frcs. pro Ctr. mehr erzielt als das von England eingeführte Fabrikat.

Was die Chlorkalkbereitung anlangt, so war während Clapham's Besuch das Weldon'sche Verfahren der Chlordarstellung noch nicht in Anwendung gekommen, doch standen verschiedene grössere Fabriken im Begriffe, diese neue Methode bei sich einzuführen. Die alte Art der Chlorkalkgewinnung, welche bis vor Kurzem auch in England zur Anwendung kam, ist folgende: Statt der in England gebräuchlichen grossen Entwickelungsgefässe benutzen die Franzosen zur Chlorbereitung kleine thönerne Retorten, ähnlich den bereits beschriebenen Wulff'schen Flaschen; man verwendet pro Flasche 50 Pfd. Braunstein und fügt Salzsäure von 30—32° Twaddle hinzu. In einigen Fabriken werden diese Gefässe von unten mit heisser Luft erhitzt, während man an anderen Orten dieselben mit Dampf heizt. Es wird eine ziemlich vollständige Zersetzung des Braunsteines erzielt und somit eine höhere Ausbeute an Chlorkalk erreicht, als dies in England der Fall ist, da keinerlei Braunstein verloren geht. Das Chlorgas wird nach den Chlorkammern in gläsernen Röhren geleitet, so dass man aus der Farbe des Gases mit Leichtigkeit ersehen kann, wenn der Braunstein ausgenützt ist und eine neue Beschickung der Entwickelungsflasche sich nothwendig macht; die Chlorkalkkammern sind aus Steinplatten aufgeführt und enthalten eine Reihe von Horden, auf denen das Kalkpulver ausgebreitet ist. Der Chlorkalk wird nicht stärker als ca. 32° hergestellt und ist dies die gewöhnliche Stärke der in Frankreich producirten Marken. Eine Fabrik, die Clapham besuchte, producirte ca. 60000 Tonnen Bleichpulver pro Jahr.

Auf einigen Fabriken beobachtete Cl. mit Vergnügen, dass grosse Schulen eingerichtet waren zur Ausbildung der Arbeiterkinder, und er besuchte eine Schule, in der 600 Kinder Unterricht genossen; ausserdem befanden sich daselbst Zeitungssäle, Concerthallen und Billardzimmer und an Sonntagen versammelten sich daselbst die Arbeiter mit ihren Frauen und vergnügten sich nach Herzenslust.

In England sind die Fabrikanten schon seit vielen Jahren genöthigt gewesen, ihre Etablissements so zu vergrössern, dass sie möglichst grosse Quantitäten produciren können; es lag dies hauptsächlich an den hohen Arbeitslöhnen, die in England gezahlt werden müssen.

Die gegenwärtig üblichen Apparate sind in Folge dessen alle nach riesigen Maassstäben angelegt worden; freilich muss zugegeben werden, dass unter dem Bestreben, möglichst viel zu produciren, die Qualität der Fabrikate einigermaassen vernachlässigt worden ist. Auf der anderen Seite muss gesagt werden, dass die Franzosen mit ihren viel theureren Rohmaterialien, ihren vielen Apparaten von beschränkter Grösse, sowie bei der Gewohnheit, das chemische Laboratorium bei allen Arten Processen in Anwendung zu bringen, zwar viel theurer produciren als die Engländer, dass sie aber auch andererseits mit Hülfe ihrer sorgfältigen und mässigen Arbeiterschaft Producte von weit besserer Qualität erzielen, und möchten hieraus die Engländer möglichst zu lernen suchen. (Nach einem Ref. von Dollfus durch D. Ind.-Ztg. 1876. 122.)

Apparat zur Abscheidung aller möglichen Körper aus Gasen und Dämpfen und Nutzbarmachung der im Steinkohlenrauche enthaltenen werthvollen Substanzen, von Otto Braun. (Franz. Pat.) Das Verfahren besteht darin, dass man in das zu reinigende Gas, resp. den Rauch staubförmiges Wasser injicirt und dieses Gemenge dann in einen rasch rotirenden Tambour treten lässt. Die mit Staub gesättigten Tröpfchen werden durch die Centrifugalkraft beseitigt. Der Apparat ist beschrieben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 573.)

Prüfung gewerblicher Concessionsgesuche. Das preussische Handelsministerium hat eine „Technische Anleitung zur Wahrnehmung der den Kreisausschüssen hinsichtlich der Genehmigung gewerblicher Anlagen übertragenen Zuständigkeiten" bekannt gemacht, welche man abgedruckt findet im Pol. Journ. **221.** 170.

Kitt für Aquarien. 1. Man trägt eine Mischung von Schellack und pulverisirtem Bimssteine zu gleichen Theilen warm auf; die Masse kittet Glas, Holz und Metall aneinander; 2. durch Zusammenschmelzen von Schwefelblumen und fein pulverisirtem Bimssteine erhält man gleichfalls eine ausgezeichnete Kittmasse für den genannten Zweck. (Pol. Notizbl. 1876. 289.)

Production der Berg- und Salzwerke in Preussen während des Jahres 1875 (verglichen gegen das Jahr 1874 und 1869).

	I. Productionsmenge in Ctr.		II. Werth in Mrk.	
a. Bergwerke.	1875.	1869.	1875.	1869.
1. Steinkohlen	668,385989	475,221881	254,592561	134,385975
2. Braunkohlen	166,805182	120,293754	29,565421	16,575810
3. Eisenstein	51,888451	57,911389	19,300811	19,254819
4. Zinkerze	9,304193	8,010706	12,628820	8,479638
5. Bleierze	2,157557	1,902038	20,817394	15,294885
6. Kupfererze	5,479083	4,290142	6,611368	5,033265
7. Manganerze	,241186	361357	535540	696081
8. Schwefelkies	2,479534	1,477458	2,576448	966369
9. Silber- und Golderze	115	530	71949	42040
10. Kobalterze	4000	—	79145	—
11. Nickelerze	4448,6	—	35411	—
12. Antimonerze	309	—	2495	—
13. Arsenikerze	46056	—	82900	—
14. Sonst. Vitriol- u. Alaunerze	644479	—	48127	—
15. Asphalt	410000	—	246000	—
16. Erdöl	770	—	24840	—
17. Phosphorit	216015	228255	659779	614541
b. Salzwerke.				
1. Steinsalz	1,608157	3,558995	534411	1,449090
2. Kalisalz	3,253221		1,202872	
3. Bittersalz	619	—	34238	—
4. Siedesalz	4,358511	3,400376	5,603971	4,312725

Ueber die Production im Jahre 1874 verglichen mit 1873 s. C.-Bl. 1875. 606. Hierbei ist zu bemerken, dass in der dort gegebenen Zusammenstellung für Eisenerze, Schwefelkies und sonstige Vitriol- und Alaunerze andere Angaben sich finden als in der Zusammenstellung, welche die Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in diesem Jahre unter Anführung der Production im J. 1874 abermals giebt. Diese Angaben sind folgende:

Eisenerze	50,817714	Ctr.	im	Werthe	von	19,924953	Mk.
Schwefelkies	2,717508	„	„	„	„	1,537409	„
Sonst. Vitriol- und Alaunerze	469169	„	„	„	„	39261	„

(Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenw. **24.** 21 u. 132.)

Conservirender Anstrich für Holz, von Aug. Maistrasse. (Franz. Pat.) 9 Thle. Gyps und 1 Thl. Dextrin oder Gummi werden gemischt, mit der Hälfte ihres Gewichtes kalten Wassers angerührt, getrocknet und pulverisirt. Man kann dem Gemenge auch noch Kieselsäure, Kalk, Gelatine etc. zusetzen. Das getrocknete Pulver wird dann mit wenig Wasser angerührt und zum Anstriche benutzt. (Bull. Soc Chim. Par. [N. S.] **25.** 272.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 44. Chemisches 1. November 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Absorption des freien Stickstoffes durch die näheren Bestandtheile der Pflanzen unter dem Einflusse der atmosphärischen Elektricität, von Berthelot. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Praktische *Anwendbarkeit des elektrischen Lichtes.* (Rev. ind. 1876. 1; Maschinenb. 1876. 145; Ind.-Bl. **13**. 353.)

Mendelejeff und **N. Kajander**, *Ausdehnungscoëfficienten der Gase.* Die Vff. haben die Ausdehnungscoëfficienten von Gasen verschiedener Dichte bei gewöhnlichem Drucke und nach der früheren Verfahrungsweise bestimmt. Die aus den Daten von Regnault bezüglich des Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Volum wahrnehmbare Abhängigkeit des Ausdehnungscoëfficienten eines Gases von seinem Moleculargewichte wiederholt sich auch hier. Gase von gleichen Moleculargewichten haben denselben Ausdehnungscoëfficienten. Mit der Vergrösserung des Moleculargewichtes steigert sich zugleich der Ausdehnungscoëfficient der Gase H_2, CO, N_2, der Luft, CO_2, N_2O und SO_2, deren Moleculargewichte zwischen 2 und 64 variiren. Experimente mit HBr und SiF_4 können, wegen beobachteter chemischer Veränderungen, nicht für befriedigende betrachtet werden. (Ber. Ch. Ges. **9**. 1311.)

Ed. Schaer, *Grüne Fluorescens* einer conc. Lösung von *Chinidinsulphat* (nach Pasteur) oder *Conchininsulphat* (nach Hesse) in Chloroform. Die Fluorescenz ist in Färbung und Intensität ähnlich wie die gewisser Uransalzlösungen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1314.)

Steinhauser, *Zimmer-Thermometer* in Uhrform, mit grossem Zifferblatte und weithin sichtbarer Theilung. (Pol. J. **221**. 527.)

O. Buchner, *Galvanometer zur Prüfung von Blitzableitern.* (Pol. J. **221**. 539.)

Rob. Muencke, Ein *Verbrennungsofen* für die Elementaranalyse. Der Vf. hat den früher (1874. 386) beschriebenen Verbrennungsofen von Neuem verbessert. Er hat ihm ein Gestell gegeben nach Art der Oefen von Babo und Erlenmeyer. Die Construction der Lampen ist dieselbe, wie diejenige an der von dem Vf. (1874. 274) beschriebenen Universalgaslampe. (Pol. J. **221**. 354.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Pfaundler, Ueber A. Horstmann's *Dissociationstheorie* und über die *Dissociation fester Körper.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1152.)

K. Heumann, Beiträge zur *Theorie leuchtender Flammen.* (Ann. Chem. **182**. 1; C.-Bl. 1876. 598.)

Muir, Ueber *Isomerie.* (Philos. Magaz. [5] **2**. 161.)

V. Meyer, Verfahren zur *Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1216.)

A. W. Hofmann, Bemerkungen über *Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1304.)

Ackroyd, Ueber *Metachromatismus* oder *Farbenwechsel.* Ausführl. Abhandlung. (Chem. N. **34**. 75; C.-Bl. 1876. 385.)

A. Mitscherlich, Ueber den *Verbrennungspunkt.* Vergl. 1874. 802; Ber. Chem. Ges. **9**. 1171.)

Lunge, *Verzögerung von chemischen Reactionen durch indifferente Substanzen.* Die meisten Versuche wurden mit einer Mischung gleicher Volume rauchender Salzsäure und syrupdicken Glycerins (a) unternommen, welche mit einer ebenso viel HCl enthaltenden Mischung von Wasser u. Säure (b) verglichen wurde. Das Gemisch a wirkt auf mit Ultramarin stark gebläutes Papier erst nach 45 Secunden und bleicht es erst nach 3 Minuten aus, während das Gemisch b schon nach 10 Sec. anfängt zu wirken und in 35 Secund. das Papier völlig entfärbt hat. Zink u. Eisen werden von dem Gemische a viel langsamer angegriffen als von b; es dauerte z. B. 8 Minuten, ehe unter sonst ganz gleichen Umständen 1 Grm. Zink in a 200 C.-C. Wasserstoffgas entwickelte, bei b nur $1^1/_2$ Min. Aehnlich verhielten sich Eisenbohrspäne; bei blanken Nägeln war die Wirkung langsamer und um so leichter zu verfolgen, sowohl durch Messung des ausgeschiedenen Wasserstoffes als durch Beobachtung der Auflösungszeit des Nagels. Während z. B. Nägel von ca. $^1/_2$ Grm. Gewicht in 10 C. C. des Gemisches b immer in weniger als 2 Stndn. aufgelöst waren, wogen die Nägel im Gemische a nach 24 Stndn. noch 86,2 p. c., nach 3 Tagen noch 56,6 p. c., nach 6 Tagen noch 28,8 p. c. und nach 14 Tagen noch 1,3 p. c. Der Grund davon kann nicht der sein, dass die Mischung mit Glycerin ähnlich wie starke Säure weniger energisch als schwache wirke, denn die letztere Erscheinung tritt nur in solchen Fällen ein, wo das Reactionsproduct unlöslich oder schwer löslich in der stärkeren Säure ist; aber der Versuch lehrte, dass Eisenchlorür ganz leicht löslich in Glycerin ist u. trat auch nie eine Ausscheidung desselben ein. Auch solche Versuche, in welchen Schwefelsäure der Salzsäure substituirt wurde, ergaben ein ganz gleiches Resultat. Es kann auch keine chemische Einwirkung der Säure auf das Glycerin im Spiele sein, denn die nicht durch das Metall in Anspruch genommene Säure fand sich nach Beendigung des Versuches frei vor. Die Ursache der Erscheinung scheint mithin eine physikalische zu sein, wie auch aus folgenden Beobachtungen hervorzugehen scheint. Gummilösung verhielt sich ganz ähnlich wie Glycerin. Mit Kienruss vermischte Säure ebenso wie mit Glycerin vermischte verzögert den Angriff derselben auf Eisen so bedeutend, dass nur eine ganz unbedeutende Gasentwickelung Statt findet; filtrirt man aber einfach den Kienruss wieder ab, so greift das Filtrat das Eisen oder Zink ebenso stark an, wie ganz frische Säure. Am stärksten verzögernd wirkt eine Mischung von Glycerin mit ca. 5 p. c. Kienruss als Zusatz zur Säure; die eisernen Nägel verloren darin

nach 3 Tagen nur	10,8 p. c.	11,2 p. c.
nach 6 „ „	25,4 „	23,0 „
nach 14 „ „	51,0 „	

ihres Gewichtes, während beim Verdünnen und Filtriren der Säure sie sich immer wieder vollständig nachweisen liess und das Metall ähnlich wie blos mit Glycerin verdünnte angriff. Diese Verzögerung von Reactionen dürfte vielleicht in manchen Fällen einer technischen Anwendung fähig sein, oder auch zur Mässigung sonst zu heftig auftretender Reactionen bei wissenschaftlichen Untersuchungen dienen können. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1315.)

J. Annaheim, Ueber das *absolute Gewicht der Atome,* ein *Vorlesungsversuch.* Vf. zeigt durch Verdünnung von Fuchsin- oder Cyaninlösung, wie ausserordentlich geringe Mengen davon erforderlich sind, damit sich noch mit blossem Auge direct eine Färbung derselben wahrnehmen lässt und schliesst daraus, dass das absolute Gew. von 1 At. H nicht grösser als 0,00000000005 Grm. sein kann. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1151.)

3. Anorganische Chemie.

J. Corne, *Einwirkung von Phosphor auf Jodate bei Gegenwart von freiem Sauerstoffe.* Vf. hat in einer früheren Arbeit (J. Pharm. Chim. [4] **22**. 425) gezeigt, dass die Reduction von Jod, welche man bei der Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung eines Jodates beobachtet, nicht durch den Phosphor selbst, sondern durch die sogen. phosphatige Säure bewirkt werde. Dem hat Pollacci widersprochen. Vf. hat deshalb weitere Versuche angestellt, welche seine frühere Ansicht bestätigen. Es ergiebt sich aus denselben, dass der Phosphor allein auf eine Jodatlösung gar keine Einwirkung ausübt, dass aber, wenn freier Sauerstoff zugegen ist, dieser zuerst eine niedere Oxydationsstufe des Phosphors erzeugt, welche dann reducirend auf das Jodat einwirkt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **24**. 216.)

Berthelot, Ueber die *Absorption von freiem Stickstoff und Wasserstoff durch organische Substanzen.* In dieser Abhandlung sind die Apparate, welche Vf. zu den bereits früher (S. 451. 482) erwähnten Versuchen benutzt hat, beschrieben und abgebildet. (Journ. Pharm Chim. [4] **24**. 194.)

T. E. Thorpe, Ueber *Phosphorpentafluorid.* (Ann. Chem. **182**. 201; C.-Bl. 1876. 67.)

K. Lissenko, Ueber die *Bildung des Jodphosphoniums bei der Zersetzung von Jodphosphor durch Wasser.* Vf. ist der Meinung, Jodphosphonium bilde sich durch Einwirkung von JH auf unterphosphorige Säure, welche ihrerseits bei der Reaction des Wassers auf Jod-

phosphor entsteht und unterstützt diese Ansicht durch folgende Versuche. Durch Sättigen geschmolzener unterphosphoriger Säure, unter Abkühlen mit JH bis die Absorption aufhört, erhält man ein Product, welches beim Erwärmen im Kohlensäurestrome das von selbst nicht entzündliche PH_3, PH_4J und HJ abscheidet, während Phosphorsäure zurückbleibt. Löst man 1 Thl. P und 2 Thle. J (dieses Verhältniss entspricht annnähernd der Formel P_4J_4) in Schwefelwasserstoff und destillirt die Flüssigkeit ab, so bleibt eine rothe Masse zurück, welche keine bestimmte chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen vorstellt. Uebergiesst man sie mit viel Wasser, so wird an der Flüssigkeit der Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrgenommen und es tritt in ihr Anfangs nur unterphosphorige Säure (reducirt $CuSO_4$), später aber, nach langem Stehen auch Phosphorsäure auf. Was endlich den orangerothen Rückstand, welcher bei der Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor erhalten wird, anbetrifft, so nähert er sich in seinen Eigenschaften dem gelben starren Wasserstoffphosphor, denn 1. entwickelt er beim Erwärmen im Kohlensäurestrome, sogar bei 70°, ein Gas, welches Ag aus angesäuerten $AgNO_3$ reducirt, 2. löst er sich, beinahe ohne Rückstand beim Erwärmen in KHO und 3. entzündet er sich mit rauchender Salpetersäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1313.)

G. Schacherl, Ueber die *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat (Unterchlorsäure).* (Ann. Chem. **182**. 193; C.-Bl. 1875. 674.)

L. F. Nilson, Zur Frage über die *Valenz der seltenen Erdmetalle.* 3. Mitth. vgl. S. 594. (Ber. Chem. Ges **9**. 1142.)

C. Stahlschmidt, Ueber die *chemische Constitution des Chlorkalkes.* Der Vf. sucht in dieser längeren Arbeit den Beweis zu liefern, dass dem Chlorkalke die Zusammensetzung $2CaH\,1O_2 + CaCl_2 + 2H_2O$ zukommt; dabei hebt er hervor, dass er sich der Ansicht von Fresenius anschliesst, wonach das Chlorcalcium als ausserhalb der Constitution des Chlorkalkes stehend zu betrachten ist. Ob die Formel $CaHClO_2$ oder $Ca\begin{cases}OH\\OCl\end{cases}$ die wahre Lagerung der Atome in der Verbindung angiebt, oder ob die Formel vielleicht dann noch zu verdoppeln ist, darüber will der Vf. nicht entscheiden; er begnügt sich bewiesen zu haben, dass die bleichende Verbindung durch Substitution eines Atomes Wasserstoff im Kalkhydrate durch 1 Atom Chlor entsteht und dass dieselbe Wasserstoff in chemischer Verbindung enthält und somit als ein *Calciumhydrooxychlorid* anzusehen u. aufzufassen ist. (Pol. Journ. **221**. 335 u. 345.)

Wyrouboff, Untersuchungen über die *Ferrocyanüre.* 3. Abhandl. (Die beiden ersten Abhandl. datiren aus den Jahren 1869 und 1870; vgl. C.-Bl. 1870. 597 und 1871. 564.) Vf. hat folgende Doppelcyanüre untersucht und beschrieben.

Aluminiumeisencyanür		$Cfy_3Al_4,17H_2O$
Antimon	„	$Cfy_3Sb_4,25H_2O$
Silber	„	a. $CfyAg_4,H_2O$
		b. $CfyAg_4,(NH_4)_2O$
Wismuth	„	a. $CfyBiK,4H_2O$
		b. $CfyBi_3,5H_2O$
Cadmium	„	$Cfy_4Cd_5K_4,11H_2O$
Cerium	„	a. $CfyCeK,4H_2O$
		b. $Cfy_3Ce_4,30H_2O$
Kobalt	„	a. $CfyCo_2,CfyK$
		b. $Cfy_4Co_5K_5,14H_2O$
		c. $CfyCo_3,7H_2O$
		d. $Cfy_4Co_7,22H_2O$
Kupfer	„	a. $CfyCu_2,10H_2O$
		b. $CfyCu_3K_2,CfyK_4,12H_2O$
		c. $CfyCuK,H_2O$
Didym	„	$CfyDK,2H_2O$
Erbium	„	$CfyErK,4H_2O$
Zinn	„	a. $Cfy_2Sn_5,18^1/_2H_2O$
		b. $CfySn_3,4H_2O$
		c. $Cfy_4Sn_9,25H_2O$
Lanthan	„	$CfyLaK,4H_2O$
Mangan	„	a. $5\,CfyMn_2,4\,CfyK_4,4H_2O$
		b. $CfyMn_2,7H_2O$
Molybdän	„	a. $CfyMo_3,CfyK_4,40H_2O$
		b. $CfyMo_4,20H_2O$
Molybdäneisencyanür		c. $CfyMo_3,8H_2O$
		d. $CfyMo_3,14H_2O$
Nickel	„	a. $CfyNi_2,CfyK,6H_2O$
		b. $Cfy_3Ni_6K_2,CfyK_4,13H_2O$
		c. $CfyNi_3,14H_2O$
		d. $2CfyNi_2,Cfy_2Ni_3,47H_2O$
Niob	„	a. $Cfy_2Nb_{16}K,67H_2O$
		b. $CfyNb_{12}K_2,39H_2O$
Blei	„	$CfyPb_2,3H_2O$
Titan	„	a. $Cfy_2Ti_3K_2,11H_2O$
		b. $11\,CfyTi_2,CfyK_4,43H_2O$
		c. $Cfy_2Ti_7,25H_2O$
Wolfram	„	a. $CfyW_5K_2,20H_2O$
		b. $CfyW_3K,7H_2O$
Uran	„	a. $3CfyU_2,CfyK_4,12H_2O$
		b. $CfyU,10H_2O$
Vanadium	„	Cfy_6VK_{18}
Yttrium	„	$CfyYK,2H_2O$
Zink	„	a. $3\,CfyZn_2,CfyK_4,12H_2O$
		b. $CfyZn_2,4H_2O$.

(Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 444.)

Muir, Ueber einige *Wismuthverbindungen*. (Journ. Chem. Soc. **30**. 12; C.-Bl. 1876. 467.)

4. Organische Chemie.

Thudichum und **Kingzett**, Ueber *Glycerinphosphorsäure* und deren Salze aus den phosphorhaltigen Substanzen des Gehirns. (Journ. Chem. Soc. **30**. 20; C.-Bl. 1876. 536.)

W. Markownikoff, Ueber die *isomeren Pyroweinsäuren*. Vf. berichtet über Untersuchungen, die er in Gemeinschaft einerseits mit Lebedeff u. andererseits mit Lermontoff über diesen Gegenstand ausgeführt hat, ausführlich. (Ann. Chem. **182**. 324. 327. 358; vgl. C.-Bl. 1876. 115. 548.)

K. Garzarolli-Thurnlak, Ueber einige *Salze der Glycerinsäure*. Die Darstellung der Säure geschah nach der von Beilstein (1861) verbesserten Debus'schen Methode. Es wurden dargestellt das Kupfer-, Mangan-, Strontium- und Magnesiumsalz. (Ann. Chem. **182**. 190.)

R. H. Chittenden, Ueber das *Oxydationsproduct des Glykogens* mit Brom, Silberoxyd und Wasser. Glykogen aus dem Muskelgewebe von Pecten irradians wurde mit Wasser gelöst, mit der dreifachen Menge Brom eingeschlossen und im Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Broms erhitzt, das Product concentrirt, mit Wasser wiederum verdünnt, das Brom durch frisch gefälltes Silberoxyd abgeschieden, das Bromsilber abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das stark sauer reagirende Rohproduct reinigte man in geeigneter Weise und stellte verschiedene Metallsalze daraus dar. Die Analyse derselben ergab für die Säure die Formel $C_6H_{12}O_7$. Ihre Entstehung aus dem Glykogen erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O + Br_2 = C_6H_{12}O_6Br_2$$
$$C_6H_{12}O_6Br_2 + Ag_2O = C_6H_{12}O_7 + 2AgBr.$$

Vf. schlägt für die Säure den Namen *Glykogensäure* vor. Bei Vergleichung ihrer Eigenschaften mit denen der Glykonsäure (1870. 422) und der Dextronsäure (1872. 274) findet man, dass die erstere Säure von den beiden letzteren nicht erheblicher verschieden ist als diese selbst von einander oder von der von Habermann durch Oxydation von Amylum und Paramylum (1874. 374) erhaltenen Säure. (Ann. Chem. **182**. 206.)

N. Menschutkin, Ueber *Aethyl- und Methylsuccinimid*. (Ann. Chem. **182**. 90; C.-Bl. 1876. 580.)

W. R. H., Ueber das *Pseudosulphocyan*. Mit diesem Namen wird bekanntlich der gelbe Niederschlag bezeichnet, welchen man durch Einwirkung von Chlor auf Sulphocyanide, besonders auf die der Alkalien, erhält. Vf. hat denselben von Neuem analysirt und seine Resultate stimmen am besten mit der empirischen Formel $CNSH$ überein; doch glaubt er diese Formel verdreifachen zu müssen, wodurch sich besser die Zersetzung der Verbindung erkläre. Das Pseudosulphocyan kann in allen Farbenabstufungen von Hellgelb bis Orange erhalten werden, ist sehr licht- und luftbeständig und eignet sich deshalb gut als *Farbstoff* in der Aquarell- und Oelmalerei. (Chem. N. **34**. 80.)

Miquel, Darstellung der *Sulphocyanate des Phosphors und Arsens*. Vf. hat diese Verbindungen auf demselben Wege dargestellt, den er vor einiger Zeit (S. 516) zur Darstellung des Sulphocyansiliciums angewendet hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 2.)

Yvon, Ueber die *Einwirkung des unterchlorigsauren Natriums und Calciums auf Harnstoff*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **24**. 209.)

N. D. C. Hodges, Ueber *Metallderivate des Hydroxylharnstoffes u. Doppelsalze anderer Hydroxamsäuren*. Dresler und Stein konnten Verbindungen des Hydroxylharnstoffes mit Säuren nicht erhalten (1869. 357). Dagegen führten ihre Versuche zu der Auffindung eines sauren Kaliumsalzes des Hydroxylbiuretes, dessen dem ersten Anscheine nach etwas eigenthümliche Zusammensetzung nicht mehr auffallend erscheint, nachdem von der Oxalhydroxamsäure (H. Lossen 1869. 355), der Benzhydroxamsäure (W. Lossen 1872. 291) u. der Anishydroxamsäure (W. Lossen 1875. 180) nachgewiesen ist, dass sie analog zusammengesetzte Alkalisalze bilden. Nachdem erkannt ist, dass die den Amiden entsprechenden Derivate des Hydroxylamins sauren Charakter besitzen, erscheint es kaum noch wahrscheinlich, dass der Hydroxylharnstoff sich mit Säuren verbindet; vielmehr dürfte man vermuthen, dass derselbe durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthalten werde. Diese Vermuthung ist durch die Versuche des Vfs. bestätigt worden. Er hat dargestellt: Ein saures Kaliumsalz, $N_2CH_3KO_2 + N_2CH_4O_2$, ein entsprechendes Natriumsalz, ein Bleidoppelsalz von Hydroxylharnstoff und Essigsäure, $2(N_2CH_3O_2{-}Pb{-}C_2H_3O_2) + N_2CH_4O_2$, ein Kupfersalz vielleicht von der Formel $4N_2CH_3CuO_2 + C_2H_4O_2$. Von Salzen anderer Hydroxamsäuren wurden dargestellt: Ein Bleidoppelsalz der Essig- u. Anishydroxamsäure, $N(C_8H_7O_2)HO{-}Pb - C_2H_3O_2$ ein Bleidoppelsalz der Essig- und Benzhydroxamsäure, vielleicht

$$N(C_7H_5O)HO{-}Pb{-}C_2H_3O_2 + [N(C_7H_5O)HO]_2Pb.$$

(Ann. Chem. **182**. 214.)

S. Lake, Ueber ein *aus Metaxylol bereitetes Xylenol*. Die einzigen bis jetzt bekannten Angaben über Xylenole rühren von Wurtz (1868. 769) und Wroblevsky (1868. 791) her. Wurtz löste rohes Xylol in seinem doppelten Volum engl. Schwefelsäure und bereitete aus der so erhaltenen Sulphonsäure ein Kaliumsalz, welches mit Aetzkali geschmolzen wurde. Das Product wurde in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine phenolartige Substanz, welche bei starker Kälte zum Theil krystallisirte. Die Krystalle (festes Xylenol), zwischen Fliesspapier gepresst und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, schmolzen bei 75° C. Die geschmolzene Verbindung siedete bei 213,5° C. und hatte bei 81° C. ein spec. Gew. von 0,9709. Die im Fliesspapiere zurückgebliebene Substanz gab bei der Destillation mit Wasser eine stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 210,5° C. siedete, bei 0° C. ein spec. Gew. von 1,036 und bei 81° C. ein spec. Gew. von 0,9700 hatte.

Wroblevsky arbeitete auf ganz ähnliche Weise, wie Wurtz, erhielt aber aus dem rohen Xylol nur ein einziges Product, welches er *Xenol* nannte; er giebt für den Siedep. desselben 214,2° (corr.) und für das spec. Gew. bei 22° C. 1,0233 an. Er beschreibt weiter einige Derivate dieses Körpers, nämlich ein Tribromxenol, Xyletinsäure und einige xyletinsaure Salze. Es gelang ihm nicht, ein krystallisirbares Nitroproduct zu erhalten. Durch die Untersuchungen von Fittig und einigen seiner Schüler ist nun aber erwiesen, dass das rohe Xylol ein Gemisch von zwei isomeren Dimethylbenzolen ist; in Folge davon kann den Arbeiten von Wurtz und Wroblevsky nur ein relativer Werth beigelegt werden, und erschien es immerhin wünschenswerth, zur Erlangung einer genaueren Kenntniss über die Xylenole, die von Wurtz unternommenen Untersuchungen mit einem einheitlichen und möglichst reinen Dimethylbenzol zu wiederholen.

Hierzu wählte Vf. das Metaxylol oder Isoxylol, dessen Bereitung nach der von Fittig angegebenen Methode mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist. Das käufliche Xylol wurde drei Wochen lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) erhitzt; von Zeit zu Zeit wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasser abdestillirt, um Oxydations- und Nitrirungsproducte zurückzuhalten. Allmälig traten letztere in stets geringerem Maasse auf und zuletzt wurde die Bildung derselben fast gar nicht mehr beobachtet. Das so erhaltene fast reine Isoxylol wurde mit Schwefelsäure behandelt und lieferte, soweit man bemerken konnte, nur eine Monosulphonsäure, wovon verschiedene Salze bereitet wurden. Das Bariumsalz ist am wenigsten löslich; eine Lösung, welche vier Wochen bei 8° C. mit einem Ueberschusse von Salz gestanden hatte, enthielt 10,8 p. c. wasserfreies Salz. Das Kalium-, Magnesium- und Natriumsalz sind sehr löslich, besonders das letztere. Das Bariumsalz krystallisirte in kleinen Krystallgruppen, wovon die hervorragenden Krystallspitzen einige Aehnlichkeit mit Skalenoëdern zeigten; es war jedoch nicht möglich, einzelne gut bestimmbare Krystalle zu erhalten. Ein Theil des Bariumsalzes wurde in Kaliumsalz verwandelt und dieses mit Aetzkali geschmolzen; die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Flüssigkeit angesäuert und im Wasserdampfstrome destillirt. Es ging eine ölartige Flüssigkeit über, welche nochmals im Dampfstrome destillirt und endlich rectificirt wurde. So erhielt man ungefähr ein Zehntel der theoretisch berechneten Menge. Die ganze Masse destillirte bei einem Barometerstande von 767,8 Mmtr. zwischen 206,5 und 208,5° (corrigirt) über; der Siedepunkt war also etwas niedriger als der der von Wurtz und Wroblevsky beobachteten flüssigen Producte. Das Destillat war wasserhell, ölartig (auch bei niedriger Temperatur) und stark lichtbrechend und hatte einen sehr deutlichen Phenolgeruch. Die Analyse ergab 78,73 C und 8,43 H (ber. 78,68 C und 8,20 H). Die Dampfdichte wurde gleich 58,4 gefunden; das spec. Gew. 1,0366 bei 0°, 1,0242 bei 15° etc. Ein Theil der Substanz wurde in Eisessig gelöst und durch Zufügung der zur Bildung eines Mononitroproductes erforderlichen Menge reiner Salpetersäure nitrirt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde ein dickliches Oel abgeschieden, das bei der Destillation mit Wasser einen flüchtigen, zu gelben Nadeln erstarrenden Nitrokörper lieferte. Durch Lösen derselben erhielt Verf. eine Lösung, welche beim Verdunsten schöne dunkelrothe Blätter des Kaliumsalzes absetzte. Das aus diesem Salze wieder hergestellte Mononitroxylenol schmolz bei 68,5°. Die Analyse des Kaliumsalzes ergab $C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)KO + 3H_2O$.

Vf. hat vergeblich versucht, nach der oben angegebenen Methode ein reines Dinitroxylenol zu bereiten. Das erhaltene Product war ein Gemenge und die zu Gebote stehende Menge desselben zu gering, um daraus durch Krystallisation aus etwaigen Lösungsmitteln die Gemengtheile abzuscheiden. Aus den Ergebnissen seiner Versuche glaubt Verf. schliessen zu dürfen, dass das von ihm erhaltene Xylenol identisch ist mit dem flüssigen *Xylenol* von Wurtz, welches aber von diesem Chemiker ohne Zweifel nicht in reinem Zustande erhalten wurde. (Ann. Chem. **182**. 30.)

Ch. Gundelach, Versuche zur *Darstellung eines zweiatomigen Phenols des Xylols*. Das Isoxylol (S. 437), welches zu den Versuchen diente, wurde durch Salpetersäure von Paraxylol befreit, dann in Monochlorxylol und dieses in chloroxylylschweflige Säure umgewandelt. Das Kalisalz der letzteren krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln von der Formel $C_8H_8ClSO_3K + 2H_2O$; es verliert sein Wasser bei 100°. Mit Kali geschmolzen giebt

es ausser Kresotinsäure eine Substanz, welche ihren Reactionen zufolge das erwartete zweiatomige Phenol des Xylols zu sein scheint. Dasselbe ist in Wassr löslich, reducirt ammoniakalisches Silbernitrat, färbt sich mit Eisenchlorid violetroth und giebt mit unterchlorigsaurem Natrium eine rothe Färbung, welche bald in Gelb übergeht; bei Gegenwart von Ammoniak und Luft färbt sie sich braun. — Vf. setzt die Untersuchung über diese Substanz fort und will versuchen, aus dem Paraxylol eine entsprechende Verbindung herzustellen, um zu sehen, ob eines dieser beiden Phenole mit dem β-Orcin identisch ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 145.)

W. Lossen und **J. Zanni**, Ueber *Ester der Hydroxamsäuren, Aethylhydroxylamin und Methylhydroxylamin*. Aethylbenzhydroxamsäure (Eisele 1875. 180) wurde durch nochmaliges Aethyliren in *äthylbenzhydroxamsaures Aethyl (Benzoyldiäthylhydroxylamin)*, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O$, umgewandelt, welches eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit ist und bei —15° erstarrt. Durch Salzsäure zersetzt es sich in Aethylhydroxylamin und benzoës. Aethyl:

$$N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O + H_2O = N(C_2H_5)H_2O + C_7H_5O_2.C_2H_5.$$

Von diesem beschreibt Verf. das Chlorhydrat und Chloroplatinat.

Auf analoge Weise stellte Verf. das *äthylbenzhydroxams. Methyl (Benzoylmethyläthylhydroxylamin)*, $N(C_7H_5O)(CH_3)(C_2H_5)O$, dar, welches in seinen Eigenschaften der entsprechenden Aethylverbindung ähnelt und durch Salzsäure in Methylhydroxylamin u. *Benzoësäureäthylester* übergeht:

$$N(C_7H_5O)(CH_3)(C_2H_5)O + H_2O = N(CH_3)H_2O + C_7H_5O_2.C_2H_5.$$

Von jenem wurden das Chlorhydrat und das Chloroplatinat dargestellt. — Von der Methylbenzhydroxamsäure, $N(C_7H_5O)H(CH_3)O$, ausgehend gewann Vf. zunächst das *methylbenzhydroxams. Aethyl (Benzoyläthylmethylhydroxylamin)*, $N(C_7H_5O)(C_2H_5(CH_3)O$, als ziemlich dünnflüssige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die auch durch Kältemischungen nicht zum Erstarren zu bringen war. Dieses zersetzt sich durch Salzsäure in Aethylhydroxylamin und benzoësaures Methyl:

$$N(C_7H_5O)(C_2H_5)(CH_3)O + H_2O = N(C_2H_5)H_2O + C_7H_5O_2.CH_3.$$

Das methylbenzhydroxamsaure Aethyl ist hiernach metamer mit dem äthylbenzhydroxams. Methyl, während beide in ihren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit besitzen. — Schliesslich führt Lossen an, dass er mit Zugrundelegung der Hydroxylaminformel $N\overset{H_2}{OH}$ für alle obigen Verbindungen Structurformeln hätte geben können; allein er hat inzwischen durch Versuche, deren Mittheilung bald erfolgen wird, gefunden, dass im Hydroxylamin nicht zwei, untereinander gleichartige Wasserstoffatome einem dritten, von jenen verschiedenartigen gegenüber stehen, sondern dass bei Substitutionen alle drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins sich verschieden von einander verhalten. Dieses Ergebniss, welches nicht nur die rationelle Formel $N\overset{H_2}{OH}$, sondern auch die absolute Gleichartigkeit der einzelnen Valenzen des Stickstoffatomes in Frage stellt, entzieht allen früher von dem Vf., von Eisele und Waldstein aufgestellten Structurformeln der Hydroxylaminderivate die logische Berechtigung, indem bei Ableitung aller dieser Formeln obige Structurformel des Hydroxylamins vorausgesetzt wurde. (Ann. Chem. **182**. 220.)

Th. Zincke und **C. Forst**, Untersuchungen über *Körper der Hydrobenzoin- u. Stilbenreihe*: Die verschiedenen Hydrobenzoine oder Stilbenalkohole. (Ann. Chem. **182**. 241. 246; C.-Bl. 1875. 68. 517.)

A. Henniges, *Darstellung von Anthrachinon* durch Einwirkung von Bleichkalklösung und einem Metallsalze auf Anthracen. Das Anthracen, welches zu den Versuchen dient, enthält 40 p. c. sublimirtes Anthracen. Vf. vermischte dasselbe mit 10 p. c. Manganchlorür, erwärmte die Mischung und liess langsam Bleichkalklösung zufliessen. Durch das im Bleichkalke enthaltene Chlorcalcium und Kalkhydrat wurde Manganoxyd gefällt, welches sich, gleichmässig vertheilt, auf dem Anthracen niederschlug und die Uebertragung des Sauerstoffs aus dem Bleichkalke auf das Anthracen bewirkte. Nach dreistündiger Einwirkung war alles Anthracen oxydirt. Das Metalloxyd wurde durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen und das Rohchinon durch Sublimation gereinigt. Das Product ist chlorhaltig, doch scheint es, dass das Chlor nicht im Anthrachinon selbst enthalten ist, dass sich vielmehr ein chlorhaltiges Nebenproduct bildet, durch welches das Anthrachinon verunreinigt ist. Statt des Manganchlorürs wurden noch andere Metallchloride mit ähnlichem Erfolge angewendet. Platinchlorid, Kobaltchlorid, Eisenchlorid und Kupferchlorid, auch salpetersaure Salze wurden versucht. Durch Einwirkung gleicher Theile Anthracen und salpetersauren Eisens bei 100° war die Umwandlung in Anthrachinon in 12 Stunden vollzogen. Dieses Product war durch Nitroproducte verunreinigt. Endlich versuchte der Vf. die Oxydation des Anthracen durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure zu bewirken. Die Reaction begann lebhaft und wurde später durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach 12 Stunden war alles Anthracen in Anthrachinon umgewandelt. Aus 100 Grm. Anthracen erhielt man 110 Grm. Anthrachinon.

Der Verf. machte diesen Versuch in der Hoffnung, eine billigere Oxydationsmethode aufzufinden, als die bis jetzt fast in allen Alizarinfabriken übliche durch Oxydation von chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Oxydation durch Bleichkalk und ein Metallsalz ist für die Technik nicht empfehlenswerth, weil die beigemengten Chlorproducte die Reinigung des Anthrachinons sehr erschweren und sich nicht in Alizarin umwandeln lassen. Die Methode der Oxydation durch Metallchlorid hat den Nachtheil, dass sie eine zu geringe Ausbeute an reinem Anthrachinon liefert. Die Ausbeute des durch salpetersaures Eisen dargestellten Rohchinons an sublimirtem Anthrachinon ist auch etwas niedrig, und ist ausserdem wohl anzunehmen, dass die sich als Nebenproducte bildenden Nitrokörper dieselben Nachtheile verursachen als die Chlorproducte. Die Oxydationsmethode durch Schwefelsäure und Braunstein hat diese Nachtheile nicht. Das Anthrachinon ist rein und die Ausbeute genügend Der einzige Einwand gegen dieses Verfahren könnte nur der sein, dass sich dieses Rohchinon nicht auf nassem Wege reinigen lässt. Eine Reinigung durch Sublimation mag wohl technische Schwierigkeiten haben; doch bezweifelt Vf. nicht, dass sich dieselben beseitigen lassen könnten. (Pol. J. **221**. 351.)

W. Kirchmann, Vereinfachte *Darstellung des Nicotins, eventuell auch Coniins und Sparteïns.* Ein mit zwei Gasleitungsröhren versehenes Blechgefäss wurde mit Tabak gefüllt, der zuvor mit einer Lauge von kohlensaurem Natron angefeuchtet war; das eine Glasrohr geht auf den Boden des Gefässes, das andere nur so weit, um den schliessenden Kork zu durchbohren. Mit Ausnahme der beiden Oeffnungen, welche durch die Gasleitungsröhren hervorgebracht sind, war das Gefäss, worin der Tabak war, gasdicht. Der Apparat wurde nun in ein siedendes Dampfbad gesetzt und das Rohr, welches bis auf den Boden des Gefässes ging, mit einem Kohlensäureentwickelungsapparate verbunden. Das zweite Ableitungsrohr wurde in ein Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure geleitet Jetzt wurde ein rascher Strom Kohlensäure durch den Apparat geführt, und ergab dies Experiment eine reiche Ausbeute gänzlich farblosen Nicotins, an Schwefelsäure gebunden. Um dies rein zu erhalten, versetzte man die Lösung mit Aetzbaryt, verdampfte sie zur Trockne und zog das Nicotin mit Aether aus.

Eine Portion von saurer schwefelsaurer Nicotinlösung, die bereits recht concentrirt war, versetzte Vf. mit Thonerdehydrat, so viel sich lösen wollte. Alsbald erhielt er schöne oktaëdrische Krystalle, die er für nichts Anderes halten kann, als für Nicotinalaun. Jedenfalls wäre dies eine Art, um Nicotin in recht bequemen Krystallen zu erhalten und gäbe eine Garantie, um dasselbe rein darstellen zu können. (Arch. Pharm. [3] **9**. 209.)

O. Hesse, Studien über das *Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide.* (Ann. Chem. **182**. 128.)

O. Hesse, Ueber das *Verhalten des Phenols zu einigen Chinaalkaloiden* (Forts. v. S. 438). Semiphenolcinchonidin, $2\,C_{20}H_{24}N_2O,C_6H_6O$; Sesquiphenolcinchonidin, $2C_{20}H_{24}N_2O,3\,C_6H_6O$. (Ann. Chem. **182**. 160.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

S. de Luca, Ueber die *Alkohol- und Essiggährung der Früchte, Blüthen und Blätter einiger Pflanzen.* Vf. hat eine grosse Reihe von Versuchen mit verschiedenen Früchten etc. ausgeführt, welche bei Abschluss von Luft entweder in Kohlensäure oder Wasserstoff aufbewahrt worden waren. Ohne die Einzelheiten dieser Versuche mitzutheilen, beschränkt er sich auf die Zusammenstellung der hauptsächlichsten Resultate. Diese sind folgende: 1. Früchte lassen sich in geschlossenen Gefässen sowohl in Kohlensäure, als auch in Wasserstoff, als auch endlich im Vacuum oder in einer abgeschlossenen Menge Luft mehr oder weniger lange Zeit aufbewahren. 2. Unter diesen Umständen erleiden die Früchte eine langsame Gährung unter Entwickelung von Kohlensäure, Stickstoff und in einigen Fällen auch von Wasserstoff, sowie unter Bildung von Alkohol und Essigsäure ohne Intervention irgend eines Fermentes. In geschlossenen Gefässen geht diese Erscheinung unvollkommen von Statten, jedenfalls wegen des starken Druckes, der durch die entwickelten Gase ausgeübt wird. 3. In geschlossenen Gefässen, die eine begrenzte Menge Luft enthalten, sind die Resultate dieselben; überdies wird der Sauerstoff durch die organische Substanz absorbirt. 4. Blätter und Blüthen verhalten sich in allen Fällen ebenso wie Früchte. 5. Wenn man die Versuche bei gewöhnlichem Luftdrucke in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff ausführt, so geht die Zersetzung des Zuckers in gleicher Weise von Statten, nur mit dem Unterschiede, dass dieselbe ganz vollständig wird, derart, dass, wenn man den Gasstrom hinreichend lange fortsetzt, schliesslich weder Zucker noch Stärke in den Früchten, Blüthen oder Blättern vorhanden ist; an deren Stelle findet man reichliche Mengen von Alkohol und Essigsäure. 6. Früchte, Blüthen und Blätter, die man bei gewöhnlichem Luftdrucke in Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff aufbewahrt, halten sich nicht lange unverändert; namentlich verwandeln sich die Früchte bald in eine braune gelatinöse Masse. 7. Wenn die Früchte etc. einiger Pflanzen während dieser Gährung Wasserstoff entwickeln, so rührt dies wahrscheinlich von einer Spaltung des Mannits her;

in der That geben gerade Früchte, Blüthen und Blätter, welche Mannit enthalten, ausser Kohlensäure und Stickstoff auch Wasserstoff. 8. In geschlossenen Gefässen geht in Folge des stärkeren Druckes die Gährung langsamer von Statten; wenn aber die Gefässe fest genug und die Menge organischer Substanz nicht zu gross ist, so wird auch hier der Zucker vollständig gespalten. (C. r. **83**. 512.)

P. Champion und **H. Pellet**, Ueber die *Substitution der Mineralsubstanzen in den Pflanzen und Thieren*. Die Verff. haben zuerst verschiedene Tabakssaschen analysirt und gefunden, dass im Allgemeinen der Gehalt an Kalk, Kali und Magnesia zunimmt, je mehr die eine oder die andere dieser Basen in dem Dünger vorherrscht. Sie haben ferner die Aschen des Fleisches verschiedener Thiere sowie der Hühnereier untersucht. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. (C. r. **83**. 485.)

C. Saintpierre und **L. Magnien**, Ueber die *Gase in den Schoten von Colutea arborescens*. Diese Schoten zeigen das eigenthümliche Verhalten, dass sie, wenn man sie, so lange sie noch hinreichend jung sind, aufdrückt, sich wieder schliessen, zuheilen und von Neuem mit Gas füllen. Das Gas enthält weniger Sauerstoff als die atmosphärische Luft und ausserdem noch Kohlensäure von 0,5—2,32 p. c. Hiernach scheint es, als wenn die Fruchtschalen, obgleich grün, doch Sauerstoff consumiren und Kohlensäure ausathmen und zwar ebensowohl am Tage als in der Nacht. (C. r. **83**. 490.)

Boussingault, *Vegetationsversuche mit Mais* in einer kohlensäurefreien Atmosphäre. (Ann. Chim. Phys [5] **8**. 433; C.-Bl. 1876. 601.)

E. Wolff, **W. Funke** und **G. Dittmann**, Versuche über das *Verdauungsvermögen der Schweine* für verschiedene Futtermittel und Futtermischungen. Ausführliche Mittheilung. (Landw. Vers.-St. **19**. 241; C.-Bl. 1873. 823.)

J. Creuse, *Ferrum hydrogenio reductum*. Bemerkungen über Verunreinigungen dieses Präparates und qualitative u. quantitave Prüfung sowie über Darstellung desselben. (Proc. of the Amer. Pharm. Ass.; Pharm. Ztschr. f. Russl. **15**. 489.)

7. Analytische Chemie.

Ch. A. Cameron, Zur *Beurtheilung der Farbe des Wassers*. Bei verschiedenen analytischen Untersuchungen kommt es darauf an, die Färbung der Flüssigkeit mit einer Normallösung zu vergleichen. Da Letztere nicht selten veränderlich sind, schlägt Vf. vor, hierzu Papierscheiben von bestimmter Färbung anzuwenden: Man füllt eine Proberöhre mit destillirtem Wasser, setzt sie auf die farbige Scheibe und blickt von oben durch das Wasser, welches dann in der Färbung der Normallösung erscheinen muss. (Chem. N. **34**. 770.)

G. C. Wittstein, Praktischer Gang der vollständigen *quantitativen Analyse einer Ackererde*. (Pharm. Centralh. **17**. 289.)

A. Gautier, Ueber die *Auffindung und Bestimmung des Arsens in thierischen Substanzen*. Ausführl. Abhandlung. 1. Verfahren zur Extraction der gesammten in organischen Substanzen enthaltenen Arsenmenge. 2. Kritik der zum toxikologischen Nachweise des Arsens gebräuchlichen Methoden (Wöhler und Siebold; Danger und Flandin; Orfila, modificirt von Filhol; Malagutti und Sarzeaud, modificirt von Béchamp; Fresenius und v. Babo). 3. Gebrauch des Marsh'schen Apparates und Anwendung desselben zur Bestimmung des in den organischen Substanzen enthaltenen Arsens. 4. Entscheidung der Frage, ob man bei gerichtlichen Untersuchungen das Verfahren von Marsh durch die Methode der Reduction der Arsensulphide oder Oxyde durch alkalische Cyanüre ersetzen darf. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 384; C.-Bl. 1875. 646.)

Prescott, *Trennung des Arsens von Antimon, Zinn, Kupfer, Wismuth und Quecksilber*. Vf. behandelte die Sulphide dieser Metalle zu wiederholten Malen direct mit reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dampfte bei mässigem Feuer zur Trockne ein und zog die rückständige Masse mit Wasser auf einem Wasserbade aus. Das Filtrat enthält auch die kleinsten Mengen Arsen vollständig gelöst, während alle anderen Schwefelmetalle durch Salpetersäure in unlösliche Oxyde übergeführt zurückbleiben. Vf. trennte auf diese Weise obige Metalle von Arsen in folgenden Verhältnissen: 5 Milligrm. Arsen von 0,5 Grm. Antimon oder umgekehrt 5 Milligrm. Antimon von 0,5 Grm. Arsen; ferner 1 Milligrm. Arsen von 0,5 Grm. Antimon oder umgekehrt etc. Bei der Trennung des Schwefelkupfers und Schwefelarsens durch Salpetersäure weicht das Verfahren in der Weise ab, dass die salpetersaure Lösung in einem Sandbade bei 300—400° C. eingedampft werden muss, damit schwarzes Kupferoxyd im Rückstande bleibt, wodurch kein Verlust an Arsen eintritt. Blei war auf diese Weise nicht von Arsen zu trennen. (Americ. Chem. 1875. 41; Arch. Pharm. [3] **9**. 261.)

Patrouillard, *Prüfung der Alkalisalze auf Arsen*. Die im Handel vorkommenden rohen Salze der Alkalien enthalten sehr häufig Arsen in der Form arsensaurer Salze, deren Nachweis durch Schwefelwasserstoff bekanntlich ziemlich zeitraubend ist. Verf. empfiehlt daher, dieselben durch Kochen mit 4 p. c. vom Gewichte des zu prüfenden Alkalisalzes

behandeln. Er zieht Oxalsäure als Reductionsmittel der schwefeligen Säure u. dem unterschwefeligsauren Natron vor, weil die wässerige Lösung der ersteren, wenn überhaupt vorräthig, meist verdorben ist, und das zweite durch die stattfindende Schwefelausscheidung leicht Veranlassung zu Täuschungen giebt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22.** 185; Arch. Pharm. [3] **9.** 262.)

C. Paul, *Pariser Violet als Reagens auf Galle und deren Farbstoffe im Harn.* Vf. berichtet, dass das Pariser Violet (Methylanilinviolet) ein sehr empfindliches Reagens auf Galle und deren Farbstoffe im Harn sei. Gewöhnlicher Harn verändert die Farbe dieses Reagens nicht, sondern färbt sich damit veilchenblau. Die Farbe ist doppelfarbig, blau beim Durchscheinen und violet beim Zurückstrahlen. Harnzucker, Harnsäure und Eiweiss, selbst grosse Mengen derselben, haben keinen Einfluss auf diese normale Färbung. Enthält dahingegen der Harn Galle oder deren Farbstoffe, so färbt sich derselbe bei gewöhnlicher Temperatur sofort roth. Diese Reaction soll empfindlicher als die salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure sein. Enthält der Harn Chrysophansäure, durch Gebrauch von Sennesblättern oder Rhabarber, oder ist demselben Blut beigemischt, so geht das Violet wohl ebenfalls in Roth über, aber die Intensität ist keineswegs mit der der Galle zu vergleichen. (Rép. de Pharm. 1875. 463; Arch. Pharm. [3] **9.** 266.)

Demelle und **Longuets** haben Versuche über denselben Gegenstand angestellt, welche den Angaben Paul's widersprechen. Methylanilinviolet ist nach denselben kein spec. Reagens auf Galle und deren Farbstoffe im Harn Gelbsüchtiger. Die rothe Färbung halten sie für eine physikalische Erscheinung, für eine Farbenmischung, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Farbloser oder wenig gefärbter Harn, selbst wenn er Galle und deren Farbstoffe enthält, führt Methylanilinviolet nicht in Roth über.
2. Gelber Harn sowohl als andere gefärbte gelbe Flüssigkeiten, ob sie Galle enthalten oder nicht, bedingen um so leichter die von Paul angegebene Farbenveränderung, je intensiver dieselben gelb gefärbt sind.
3. Andere violet gefärbte Flüssigkeiten ersetzen Methylanilinviolet vollständig, indem sie ebenfalls mit gelbem Urin oder gelb gefärbten Flüssigkeiten in Berührung gebracht diese Farbenveränderung erleiden. (Rép. de Pharm. 1875. 525; Arch. Pharm. [3] **9.** 266.)

Ueber die Absorption des freien Stickstoffes durch die näheren Bestandtheile der Pflanzen unter dem Einflusse der atmosphärischen Elektricität,

von

Berthelot.

Nach den Versuchen, welche Vf. vor Kurzem mitgetheilt hat (S. 451) wird der freie Stickstoff leicht bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen von organischen Stoffen absorbirt. Diese Absorption* erfolgt sowohl unter Anwendung von reinem und trocknem Stickstoffe durch Kohlenwasserstoffe (wobei der Sauerstoff völlig ausgeschlossen ist), als auch durch feuchtes vegetabilisches Zellgewebe und Dextrin (S. 482); sie erfolgt ebenso gut mit reinem Stickstoffe als mit dem Stickstoffe der Luft. Bei diesen Versuchen wurden die Entladungen durch einen grossen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat mit ausserordentlicher Spannung bewirkt, also unter Bedingungen, die sich mit der elektrischen Spannung zwischen den Wolken und dem Erdboden während eines Gewitters ver-

---

* Vf. hat nachgewiesen, dass der freie Stickstoff durch elektrische Entladung keine dauernden Modificationen erleidet. Bringt man ihn erst in einiger Entfernung von der Ozonisationsröhre mit Sauerstoff oder Wasserstoff in Berührung, so erfolgt keine Verbindung. Es ist deshalb nöthig, den Stickstoff und die organische Substanz oder den Wasserstoff zugleich dem elektrischen Einflusse auszusetzen. Dasselbe gilt auch für Wasserstoff bei Gegenwart organischer Substanzen oder von Stickstoff. Es scheint daher weder für den Stickstoff noch für den Wasserstoff eine permanente elektrische Modification, ähnlich wie für den Sauerstoff das Ozon, zu existiren.

thum ist daher gerechtfertigt, allerdings nur unter diesen exceptionellen Bedingungen. Man kann sich indess fragen, ob eine Absorption des Stickstoffes auch unter dem Einflusse viel schwächerer Spannungen, wie sich solche in der Atmosphäre immerfort geltend machen, Statt finden kann. Um diese Frage zu lösen, hat Vf. eine neue Versuchsreihe ausgeführt.

Der Apparat bestand aus zwei zugeschmolzenen dünnwandigen Glasröhren, von denen die eine innerhalb der anderen steckte. In der inneren Röhre befand sich ein cylindrisch aufgerolltes Silber- oder Platinblech, welches dicht an der Wand der Röhre anlag und als innere Belegung diente. Es war mit einem in der inneren und äusseren Röhre eingeschmolzenen Platindrahte versehen und stand durch diesen in Verbindung mit einem Conductor, der durch die Atmosphäre selbst immer in einer elektrischen Spannung erhalten wurde. Andererseits war die äussere Röhre mit Zinnfolie umgeben, welche die Rolle der äusseren Belegung spielte und mit dem Boden leitend verbunden war. Zwischen der äusseren Zinnbelegung und dem Platindrahte war die Oberfläche des Glases mit einer dreifachen Schicht Schellackfirniss überzogen, um jeden Verlust durch Feuchtigkeit und jede Verbindung der beiden Belegungen zu verhindern. In den Raum zwischen beiden Röhren brachte man reinen Stickstoff oder Luft und lange Streifen von weissem feuchten Filtrirpapier oder auch einige Tropfen einer syrupdicken Dextrinlösung. Nachdem diese Substanzen eingeführt waren, wurde die Röhre sorgfältig zugeschmolzen. In einigen Fällen wurde die innere Belegung in den Zwischenraum der beiden Röhren selbst, also in directe Verbindung mit dem Papiere oder dem Dextrin gebracht. Hierdurch wurden dieselben Resultate erhalten, wie in dem anderen Falle. Die elektrische Spannung zwischen den beiden Armaturen ist gleich der Differenz des Potentials zwischen dem Erdboden und einer Luftschicht, welche 2 Mtr. oberhalb desselben liegt. Die Versuche wurden auf dem meteorologischen Observatorium von Montsouris ausgeführt. Um die innere Belegung des Apparates mit einer bestimmten Luftschicht ins elektrische Gleichgewicht zu bringen, benutzte man den Thomson'schen Wasserausströmungsapparat, welcher von MARIÉ-DAVY (Director des genannten Observatoriums) bei seinen Messungen der atmosphärischen Elektricität, über die er jeden Monat in den Comptes rendus berichtet, in Anwendung gebracht wurde (Annuaire météorol. de l'Observ. de Montsouris p. 1876. 248. GAUTHIER-VILLARS). Ohne die Vorzüge und Mängel dieses Apparates zu discutiren, beschränkt sich Vf. auf die Notiz, dass die Spannungen innerhalb der Röhren genau dieselben sind, welche sich in den erwähnten Berichten für die beiden Monate August und September finden; jedenfalls sind sie nicht grösser, ja wahrscheinlich etwas geringer, da durch den Apparat trotz aller Vorsichtsmaassregeln wohl ein Verlust Statt findet. Folgendes sind die Resultate:

Elektrische Spannungen nach dem Thompson-Branly'schen Elektrometer, auf dem Observatorium von MARIÉ-DAVY.

Datum	Mittel	Maxima	Minima
27. Juli-2. Aug.	+79	+673 (27. Jul. 9 Uhr Ab.)	—98 (28. Jul. 3 Uhr Ab.)
3.-9. Aug.	+408	+1720 (6. Aug. 9 Uhr Morg.	—263 (8. Aug. 3 Uhr „)
10.-16. „	+348	+1475 (11. „ 9 „ Ab.)	—1000 (12. „ 9 „ Mg.)
17.-23. „	— 78	+1093 (17. „ 6 „ „)	—5275 (18. „ 6 „ „)
24.-30. „	+ 97	+ 480 (25. „ 3 „ „)	—13 (30. „ Mittern.)
31. Aug.-6. Sept.	+ 77	+ 330 (31. „ 6 „ „)	—103 (1. Sept. 3 Uhr Ab.)
7.-13. „	+ 19	+ 178 (13. Sep. 3 „ „)	—1613 (7. „ 3 „ „)
14.-20. „	+ 9	+ 148 (19. „ 3 „ „)	— 53 (20. „ 9 „ Mg.)
21.-27. „	+ 34	+1150 (22. „ 3 „ „)	—25 (26. „ 3 „ Ab.)
28. Sept.-4. Oct.	+ 18	+ 945 (2. Oct. 3 „ „)	—161 (3. Oct. 9 „ Mg.

Die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes entspricht 28,7 der hier angegebenen Einheiten.

Es wurden nun 12 Röhren wie oben beschrieben in Thätigkeit gesetzt. Die 12 Platindrähte, welche mit den inneren Belegungen communicirten, waren ausserhalb mit einem Metalldrahte verbunden, während die 12 äusseren Belegungen direct mit dem Erdboden in Verbindung standen. 5 dieser Röhren enthielten feuchtes Filtrirpapier, dessen Gewicht nur einige Decigramme betrug; die 5 anderen enthielten eben so viel Dextrin mit etwas Wasser. 2 Röhren von jeder Art (im Ganzen 4) waren ausserdem mit reinem Stickstoffe, je 2 andere (wiederum 4) mit gewöhnlicher Luft gefüllt; eine Röhre jeder Art (im Ganzen 2) war offen gelassen, so dass die äussere Luft durch eine Asbestschicht frei mit der inneren communiciren konnte. Die Capacität des inneren Zwischenraumes, welcher Stickstoff oder Luft enthielt, betrug 30—35 C.-C., der Abstand beider Armaturen ungefähr 5 Mmtr. Zwei von den mit Stickstoff gefüllten Röhren hatten die innere Belegung im Inneren der mittleren Glasröhre, so dass die organische Substanz ausschliesslich mit Stickstoff und Glas in Berührung war; in den beiden anderen Röhren dieser Art war dagegen die innere Belegung in unmittelbarer Berührung mit der organischen Substanz. Das Gleiche gilt für die mit Luft gefüllten Röhren. Bei den beiden letzten Röhren bestand die innere Armatur aus einem Silber-, resp. Platinbleche und die Füllung aus reinem Sauerstoffe mit einigen Tropfen Wasser. Dies geschah zu dem Zwecke, um zu sehen ob unter diesen Umständen Ozon aufträte, dessen Bildung in dem einen Falle durch Entstehung von Silbersuperoxyd, in dem anderen Falle durch Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd hätte nachgewiesen werden können. Die Resultate fielen aber in beiden Fällen negativ aus und es scheint demnach, dass die schwachen Spannungen, welche die Fixation des Stickstoffes bewirken, zur Bildung von Ozon nicht ausreichend sind. Vf. wird später noch auf diesen Punkt zurückkommen.

Nach der obigen Tabelle entsprach die mittlere elektrische Spannung vom 29. Juli bis zum 5. Oct. 1876 etwa der von 3,5 Daniell'schen Elementen und schwankt ihrem absoluten Werthe nach von ungefähr +60 DANIELL bis auf —180 D.

In allen Röhren, welche reinen Stickstoff oder atmosphärische Luft enthielten und hermetisch verschlossen oder in freier Verbindung mit der Atmosphäre waren, wurde Stickstoff durch die organische Substanz (sowohl Fliesspapier als Dextrin) fixirt und gab eine amidartige Verbindung, welche durch Natronkalk bei 300—400° unter Regeneration von Ammoniak zersetzt wurde. Die absolute Menge des unter dem Einflusse der atmosphärischen Elektricität fixirten Stickstoffes liess sich auf mehrere Milligramme in jeder Röhre schätzen. Salpetersäure trat bei diesen Versuchen auch nicht in geringsten Spuren auf, weder in dem Wasser, welches in Berührung mit der organischen Substanz war, noch in den Röhren, welche nur Wasser und Luft enthielten und ebenfalls dem elektrischen Einflusse der Atmosphäre unterworfen waren. Bei so schwachen Spannungen scheint sich daher der Stickstoff mit dem Sauerstoffe nicht zu Salpetersäure verbinden zu können, ebenso wenig wie er sich unter denselben Umständen mit Acetylen und Kohlenwasserstoffen zu Cyanwasserstoffsäure verbindet, welche doch so leicht unter dem Einflusse des elektrischen Funkens entsteht. Unter Anwendung sehr starker Spannungen und feuchter Luft erhält man indess Spuren salpetriger Verbindungen.

Da man die Zahl der Röhren beliebig vermehren kann, ohne die elektrischen Spannungen innerhalb derselben, oder die chemischen Wirkungen zu beeinträchtigen, so ist es klar, dass man grosse Mengen atmosphärischen Stickstoffes auf diese Weise an organische Substanz binden kann, ohne einer anderen Elektricitätsquelle zu bedürfen als der natürlichen Differenz des Potentials zwischen dem Boden und den 2 Mtr. oberhalb desselben gelegenen Luftschichten. Man hat also hier analoge Bedingungen wie bei der Vegetation, nur dass dieselben in dem Verhältnisse ver-

grössert sind, welches zwischen der Entfernung des Thomson'schen Wasserausströmungsapparates von dem Erdboden und dem Abstande der beiden Belegungen der Röhren besteht.

Zwei der beschriebenen Versuche gestatten noch weitere Schlussfolgerungen. In 2 Röhren nämlich (Stickstoff mit Silberbelegung in der inneren Röhre und Luft mit Platinbelegung im Zwischenraume) hatte sich das feuchte Fliesspapier mit grünlichen Flecken bedeckt, welche aus feinfadigen mikroskopischen Algen, die mit Fructificationen bedeckt waren, bestanden. Diese sind offenbar aus einigen Keimen entstanden, welche zufällig vor dem Verschlusse der Röhre mit eingedrungen waren. Nun aber wurde bei diesen Röhren eine beträchtlich stärkere Stickstoffabsorption gefunden als in den übrigen. Namentlich hatte in der mit freiem Stickstoffe gefüllten Röhre das Gas einen säuerlichen, schwach fauligen Geruch angenommen, ähnlich wie er bei gewissen Gährungen auftritt, und die Fixation des Stickstoffes war in dieser Röhre am bedeutendsten.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Existenz eines für die Vegetation höchst bedeutungsvollen und bis jetzt kaum geahnten Einflusses in der Atmosphäre. Wenn man sich bis jetzt in Bezug auf die Agricultur mit der atmosphärischen Elektricität beschäftigt hat, so berücksichtigte man dabei nur die heftigen und leuchtenden Entladungen, welche bei einem Gewitter auftreten. Man nahm dabei einzig und allein die Entstehung von Salpetersäure, salpetriger Säure und salpetersaurem Ammoniak an; dass aber die Gewächse im Stande seien, den Stickstoff direct zu fixiren, daran dachte Niemand. Uebrigens zeigen diese Versuche, dass diese Fixation in einer gänzlich unerwarteten und bisher unbekannten Weise ununterbrochen bei heiterem Himmel direct durch die näheren Bestandtheile der Gewächse erfolgt. Bei den Studien über die natürlichen Ursachen der Fruchtbarkeit des Bodens und über Vegetation wird man daher nicht allein mehr die Licht- und Wärmeverhältnisse der Atmosphäre, sondern auch den elektrischen Zustand derselben in Rechnung zu ziehen haben. (C. r. 83. 677.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Reinigung des Zinkvitriols, von Fr. Stolba. Der gewöhnliche Zinkvitriol kann von seinem Eisen- und Mangangehalte leicht und bequem nach dem folgenden Verfahren befreit werden, welches durch zahlreiche Versuche erprobt wurde. Man löst das zu reinigende Präparat in 3—2 Theilen destillirten Wassers auf, und erhitzt in einer Porcellanschale zum Kochen. Während dem zerreibt man in einer Reibschale unter allmäligem Wasserzusatze unverfälschtes Zinkweiss von guter Qualität zu einem zarten dünnen Breie, und verwendet hierzu etwa 1 Volumprocent Zinkweiss, bezogen auf die zu reinigende Quantität Zinkvitriol. Von diesem dünnen Breie setzt man der kochenden Auflösung so viel hinzu, dass die gesammte Flüssigkeit milchig getrübt erscheint, und fügt nun unter stetem Rühren mit einem Glasstäbchen aus einem Tropfgläschen tropfenweise verdünnte Zinkpermanganatlösung hinzu, und zwar so lange, bis sich über dem nunmehr braungefärbten Niederschlage eine schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit zeigt, zum Beweise, dass die Lösung unzersetztes Permanganat enthält.

Man erkennt diesen Punkt am bequemsten, indem man entweder das Kochen unterbricht und die Flüssigkeit sich klären lässt, oder auch, indem man etwas derselben vermittels einer Pipette fasst und daselbst beobachtet. Man muss sich hüten, der Flüssigkeit allzuviel Zinkpermanganatlösung hinzuzusetzen, da dieses zweckwidrig ist und die Reinigung erschwert. Zu der schwach röthlichen Flüssigkeit, die man im Kochen erhält, fügt man wiederum etwas von dem Zinkweissbreie hinzu und beobachtet, ob die Färbung der Flüssigkeit anhält oder nicht. Verschwindet die Färbung rasch, so fügt man neuerdings vorsichtig Zinkpermanganatlösung hinzu, bis die Färbung stehen bleibt, und prüft, ob beim Zusatze frischen Zinkweissbreies die Färbung nicht rasch verschwindet, wo man in angegebener Art wiederum Permanganatlösung zusetzen müsste. Bleibt jedoch die Färbung auch beim Kochen etwa 5 Min. unverändert, so sind die vorhanden gewesenen Oxyde des Eisens und Mangans durch die Zinkpermanganatlösung höher oxydirt, durch das Zink-

oxyd gefällt worden und nunmehr in dem Bodensatze enthalten, und man muss nun das gelöste Zinkpermanganat auf eine dem Zwecke entsprechende Art beseitigen und dieses kann geschehen:

1. Durch längeres Kochen der Auflösung, wo man jedoch Wasser zusetzen muss, um alles Zinksalz in Lösung erhalten zu können. Dieses Kochen kann erfahrungsgemäss abgekürzt werden, wenn man etwas breiförmiges Zinkweiss zusetzt.

2. Auch dadurch rasch und bequem, indem man von dem ursprünglichen unreinen Zinkvitriole der heissen Lösung vorsichtig nur gerade so viel hinzufügt, dass die Lösung eben entfärbt wird. Man lässt die Lösung sich absetzen und filtrirt dieselbe vermittels gut durchlassenden reinen Filtrirpapieres ab, wobei man den Bodensatz zuletzt aufs Filter bringt, um eine rasche Filtration zu erzielen. Ordinäres Filtrirspapier ist zu verwerfen, da dasselbe an die für Farbstoffe sehr empfindliche Zinkvitriollösung leicht Farbstoffe, die es oft enthält, abtreten, und selbe demnach färben könnte. Da dieses Filtrat etwas basisches Zinksulphat enthält, welches sich beim Erkalten ausscheidet, so bringt man in das zum Auffangen des Filtrates bestimmte Gefäss einen od. zwei Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure, wodurch wegen Bildung des normalen Salzes eine solche Ausscheidung verhindert wird. Die erhaltene Lösung des gereinigten Zinkvitriols wird bis zur Bildung eines schwachen Salzhäutchens verdampft und liefert beim Erkalten einen Krystallanschuss, der nach dem Absaugen der Mutterlauge und Trocknen nicht nur ein äusserst schönes, sondern auch eisen- und manganfreies Präparat darstellt. Die Mutterlauge wird durch Verdampfen u. s. w. auf Zinkvitriol weiter verarbeitet, und liefert neuerdings reines Salz. Kommt es bei dieser Reinigungsmethode auf einen kleinen Gehalt von Kali nicht an, wie z. B. zum Behufe der Darstellung von Zinkcarbonat, Zinksulphid etc., so kann man statt des Zinkpermanganates in ganz gleicher Art eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat verwenden.

Mit Bezug auf die *Darstellung des Zinkpermanganates* giebt Vf. Folgendes an. Man stellt dasselbe durch Einwirkung von Kieselfluorzink (eine Arbeit des Vf's. über das Kieselfluorzink ist dem Abschlusse nahe) auf Kaliumpermanganat dar.

Es werden gleiche Theile der beiden reinen Verbindungen abgewogen und das Kaliumpermanganat in der eben genügenden Menge heissen Wassers gelöst. Ist alles Kaliumpermanganat aufgelöst, so fügt man unter stetem Rühren das krystallisirte Kieselfluorzink hinzu, bis die Krystalle verschwunden sind, und lässt es unter künstlicher Abkühlung erkalten. Man kann die Lösung bei einiger Vorsicht von dem ungelösten, aus Kieselfluorkalium bestehenden Bodensatze klar abgiessen, und hebt selbe in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefässe auf. Für den Gebrauch verdünnt man dieselbe zweckmässig mit 5—10 Thln. Wasser. Wohl verwahrt, ist diese Auflösung fast ebenso haltbar, wie jene des Kaliumpermanganates.

Wollte man nach dem beschriebenen Verfahren einen sehr unreinen Zinkvitriol reinigen, so ist zu empfehlen, denselben vorher durch wiederholte Krystallisation zu reinigen, weil man dadurch einen grossen Theil der Verunreinigungen entfernen kann.

Schliesslich ist noch zweierlei hervorzuheben. Das eine betrifft die Nothwendigkeit, bei dieser Methode der Reinigung organische Stoffe fern zu halten, was sich schon bei dem bekannten Verhalten derselben zu gewissen Metallsalzlösungen von selbst ergiebt, und demnach für den Fall der Anwesenheit derselben es nothwendig wird, dieselben entsprechend zu beseitigen. (Unlösliche, wie Holzsplitter, durch Filtration der Lösung, lösliche durch schwaches Glühen des Zinkvitrioles.) Der andere Umstand betrifft die Erfahrung, dass dem Zinkvitriole beigemengte Nickel- oder Kobaltsalze nach angegebener Methode nicht beseitigt werden, da unter den angegebenen Verhältnissen die beiden Oxyde nur schwierig und zum kleinsten Theile höher oxydirt werden. Da jedoch eine derartige Lösung beim anhaltenden Kochen mit blankem Zink Kobalt und Nickel metallisch abscheidet, so bietet dieses Verhalten ein Mittel dar, auch diese Metalle zu beseitigen, falls sie in dem zu reinigenden Zinkvitriol vorhanden sein sollten.

Zur Prüfung der Reinheit des so zubereiteten Zinksulphates wandte Vf. ausser den gewöhnlichen Reagentien auch noch das Verhalten zu Aetznatronlauge und Ammoniak an, worin das Präparat vollständig löslich war, und auch beim wochenlangen Stehen kein Eisen- oder Manganhydroxyd ausschied. (Böhm. Ges. d. W. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

Das Vernickeln und Verkobalten durch Ansieden, angewendet auf polirte Eisen- und Stahlobjecte, von Fr. Stolba. Vf. hat vor einiger Zeit (1871. 537) ein Verfahren beschrieben, diverse Metallgegenstände ohne Anwendung einer galvanischen Batterie mit einer dünnen fest haftenden Schicht von Nickel zu überziehen. Die Methode besteht darin, dass man den zu vernickelnden Gegenstand zu einer Auflösung von Chlorzink und Nickelsalz bringt, zum Kochen erhitzt und mit metallischem Zink in Berührung bringt, wobei Vf. bezüglich der Einzelnheiten auf den angeführten Artikel verweist.

Da bei dieser Vernickelungsart dort, wo das Metall mit Zink in Berührung kommt, leicht Flecke entstehen, welche nachher durch Putzen beseitigt werden müssen, so versuchte Vf. über wiederholt an ihn ergangene Anfragen das Verfahren dahin zu verbessern, dass die Bildung von Flecken ganz umgangen wird und sich dasselbe namentlich zu einer leichten Vernickelung von polirten Eisen- und Stahl-Gegenständen, wie Klingen, Scheeren, Schlüssel, Magnete, Schnallen etc. eignet. Dieses gelang ganz gut nach dem bereits beschriebenen Verfahren einfach mit Hinweglassung des Zinks und besteht nun in Folgendem.

Man bringt zu einer verdünnten (5—10 p. c.) Auflösung von möglichst reinem Chlorzink so viel Nickelsulphat, dass dieselbe stark grün gefärbt wird, und erhitzt (am besten in einem Porcellangefässe) zum Kochen. Man trägt nun (unbekümmert um die sich einstellende Trübung durch Ausscheidung eines basischen Zinksalzes) die vollkommen fettfreien gereinigten Gegenstände der Art ein, dass sich dieselben am besten gar nicht oder doch nur an wenigen Stellen berühren und erhält unter zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers durch destillirtes 30 bis 60 Minuten lang in Kochen. Während dieser Zeit schlägt sich erfahrungsgemäss das Nickel in Form einer glänzenden blanken Schicht nieder, und zwar überall dort, wo dem Objecte kein Oxyd oder Fett anhaftet. Man kann auch ohne Schaden stundenlang kochen, ohne aber eine wesentlich stärkere Nickelschicht erzielen zu können.

Erscheint der Gegenstand überall vernickelt, so spült man ihn mit Wasser ab, worin etwas Kreide suspendirt ist, und trocknet ihn hiernach sorgfältig ab. Die Nickelschicht verträgt Putzen mit Kreide ganz wohl und empfiehlt sich überall dort, wo eine zwar sehr fest haftende, aber dünne Nickelschicht dem Zwecke Genüge leistet. Das Ansehen der so vernickelten Gegenstände ist ein sehr gefälliges, namentlich bei polirten Objecten, wo die Schicht glänzend weiss mit einem Stiche ins Gelbliche erscheint.

Bezüglich des zu verwendenden Chlorzinkes wäre noch zu bemerken, dass es kein durch Eisen fällbares Metall enthalten soll. Man bereitet es dort, wo man es käuflich von guter Qualität nicht haben kann, am besten durch Auflösen von Zinkabfällen in möglichst reiner Salzsäure und Stehenlassen der Lösung mit überschüssigem Zink zum Behufe der Ausfällung der durch Zink fällbaren Metalle. Die Lösung wird nach 24 stünd Einwirkung abfiltrirt und ist zum Gebrauche fertig, wobei zu berücksichtigen ist, dass dieselbe für jeden Theil gelösten Zinkmetalles nahezu 2,1 Theile Chlorzink enthält. Auch das verwendete Nickelsulphat soll möglichst rein sein, und insbesondere darf die Auflösung, mit blankem Eisen zusammengebracht, in der Kälte kein dadurch fällbares Metall, wie z. B. Kupfer, absetzen. Man muss auch während der Ausführung der Operation, wenn in Folge der Bildung der Nickelschicht die Flüssigkeit schwach grün gefärbt erscheint, frisches Nickelsalz bis zum Eintritte einer intensiv grünen Färbung zusetzen.

Die zum Vernickeln verwendete Flüssigkeit scheidet beim Stehen an der Luft zu Folge des aufgenommenen Eisens Eisenhydroxyd ab, und kann hiervon durch Filtration befreit werden, um nach Zusatz von etwas Chlorzinklösung und Nickelsulphat wiederholt zum Vernickeln zu dienen

In ganz gleicher Art kann man bei Anwendung von *Kobaltsulphat metallisch glänzendes Kobalt* auf polirten Eisen- und Stahlobjecten niederschlagen. Dieses unterscheidet sich dem Ansehen nach vom polirten Stahle nur schwierig an einem schwachen Stiche ins Röthliche, und haftet ebenfalls ausserordentlich fest, wie sich Vf. an Schlüsseln überzeugt hat, die er stets bei sich trägt und welche nun bereits seit Monaten mit Kobalt überzogen sind.

Nachträglich ist noch hervorzuheben, dass auch Eisen- und Stahlobjecte, welche Anlauffarben zeigen, z. B. blauangelaufene Stahlfedern, ohne Weiteres in angegebener Art vernickelt werden können, da die Anlauffarbe beim Kochen rasch verschwindet und bald durch eine glänzende Nickelschicht ersetzt wird. (Böhm. Ges. d. W. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

Ueber das sogen. plastische Dinas-Krystall, von Carl Bischof. Mit einer aus der Bonner Portland-Cementfabrik von Rieth und O'Brien stammenden Probe Material wurden nachstehend mitgetheilte Bestimmungen vorgenommen. Die erste Notiz über dieses mit obigem unverständlichen Namen ausgestattete Fabrikat findet man in Pol. J. 218. 373 von Baumstr. Neuenheuser in Sinzig, welcher dasselbe als feuerfesten Cement bezeichnet hat. Daselbst wird ein Gehalt von 3 p. c. Thonerde und 93 p. c. Kieselsäure angegeben; ferner wird dessen Formbarkeit, selbst durch Giessen und ohne zu reissen, gerühmt und auf seine Verwendung zu hoch feuerfesten Zwecken hingewiesen. Das vorliegende Material bildet ein schwach gelblichgraues, schweres Pulver, in welchem vorherrschend feines, theils sehr feines abfärbendes, und doch knirschendes Mehl mit gröberen, kantigen, meist weissen, auch gelblichen Quarzsplittern von 0,5 bis 2 Cubikmtr. Grösse vermengt ist. Die gröberen Theile betragen etwa 25 p. c. Digerirt mit Wasser reagirt dasselbe schwach aber deutlich alkalisch und wird eine geringe Menge (Aetzkalk) ausgezogen. Mit Salzsäure übergossen, zeigt sich eine Bläschenentwickelung, die von einzelnen, theils gröberen Stückchen ausgeht. Wird die Masse mit Wasser angemacht, so erhält man einen bildsamen, gut formbaren Teig, der eigenthümlich und allmälig, jedoch in einigen Stunden, thonhart wird. Bereitet man den Teig möglichst steif (in etwa der Consistenz vom Brodteige), d. h. setzt man nur so viel Wasser hinzu, als eben zur Formbarkeit der Masse erforderlich ist, lässt an der Luft, dann unter allmäliger Steigerung der Temperatur bis zu 170° trocknen, so beträgt die Schwindung der Masse 4,5—5 p. c. linear. Wird die so vollständig ausgetrocknete und bereits ziemlich feste Masse bis zur hellen Rothglühhitze geglüht, so erscheint sie gesintert, steinhart, theils noch einsaugend. Sie ist von fleckenloser, gleichmässig gelblichgrauer Farbe, körnig, ähnlich einem Luftmörtelverputze. In der feinen porigen Grundmasse lassen sich die gröberen Quarztrümmer beobachten. Unter der Loupe gewahrt man nebst einzelnen glänzenden Punkten einen ganz leisen Schmelz, welcher die Theile unter einander verkittet. Die Masse zeigt keine Risse und ist dem Volum nach völlig unverändert geblieben; sie ist weder geschwunden noch gewachsen. Steigert man den Hitzgrad höher bis zur controlirten Platinschmelzhitze, so ist die Probe aussen stark glasirt, innen löcherig höhlig. Wird

zu einem schaumigen Glase zusammen, das aussen lebhaft glänzend und innen rundlöcherig ist. In dem bei 100° getrockneten Materiale wurde gefunden:

Kieselsäure	87,48	Kalkerde	1,08
Thonerde	4,66	Glühverl. (Wass.)	3,96
Eisenoxyd	2,62		

Vorstehende Analyse weicht von der von TH. WERNER publicirten Analyse (Allgemeine sächsische Ziegel- und Thonwaaren-Zeitung 1876. Nr. 10) sehr wesentlich ab, namentlich hinsichtlich des Gehaltes an Kieselsäure wie des Eisenoxydes und Kalkes, welche beide letzteren Substanzen der Genannte als nicht nachweisbar aufführt.

Das untersuchte, reichlich kieselsäure- und verhältnissmässig nicht wenig thonerdehaltige Material, welches ansehnlich Eisen enthält und einen bemerkenswerthen Glühverlust ergiebt, nimmt pyrometrisch keine sehr hohe Stellung ein. Es kann in dieser Hinsicht mit den bekannten Dinassteinen nicht verglichen werden. Ein Flussmittelgehalt von mehr als 8 p. c. muss nothwendig die Schwerschmelzbarkeit der Kieselsäure wesentlich herabdrücken. Andererseits hält sich indess das Material in bis zur hellen Rothglühhitze gesteigertem Hitzgrade recht gut und ist als gewichtig hervorzuheben, dass dasselbe, vorher völlig getrocknet, sich alsdann ohne Volumveränderung brennt, nicht reisst und weder schwindet noch wächst. In letzterer Beziehung, wobei die recht schätzenswerthe Plasticität und beliebige Formbarkeit des Materiales, wie dessen unmittelbare Verwendung in Anschlag zu bringen sind, dürfte dasselbe der besonderen Beachtung für viele in der grossen Praxis vorhandene und noch sich findende Zwecke zu empfehlen sein. (Jol. J. 221. 345.)

Ueber das Vorkommen des Meerschaumes in Griechenland und Anatolien, von X. LANDERER. In Griechenland findet sich das Mineral an zwei Punkten, in der Nähe der Stadt Theben und auf der Insel Euböa in der Nähe von Achmet Aga. In der Gegend um Theben findet sich der Meerschaum in einem Conglomerat von thonkalkiger Grundmasse, Sand und verwittertem Serpentine in Gestalt von Nieren in der Grösse eines Hühnereies bis zu der eines Kindskopfes, welche Halbopale einschliessen. So lange sich die Nieren in feuchter Erde befinden, sind sie weich und schneidbar, beim Liegen an der Luft zerklüften sie sich und werden dadurch unbrauchbar. In Anatolien wird das gegrabene Mineral in warmen Zimmern langsam ausgetrocknet, mit Wachs eingerieben und in Papier gewickelt exportirt. Dasselbe zerspringt nicht und enthält auch keinen Halbopal. Dem anatolischen Minerale ähnlich ist dasjenige von Euböa, welches sich auch drehen und schneiden lässt. Die Benutzung der kleinen in Menge im Haldensturze vorkommenden Brocken ist verpachtet und stellt man daraus Pfeifenköpfe her. Aehnlich wie Meerschaum verhält sich der Serpentin, welcher, frisch aus der Erde genommen, sich leicht drehen und bearbeiten lässt, an der Luft aber erhärtet und schwieriger verarbeitbar wird. Der auf der Insel Tinnos und auf Euböa vorkommende Serpentin, in Griechenland Ophites genannt, eignet sich zur Ausführung, um zu architektonischen Gegenständen, Tischplatten etc. benutzt zu werden. (B.- und Hüttenm.-Ztg. 35. 285.)

Früheres Quecksilbervorkommen in Griechenland, von X. LANDERER. Nach den Schriften der Alten soll in den Laurischen Gebirgen Quecksilbererz gefunden sein und ein gewisser KALLIAS in Athen um die 93ste Olympiade, also etwa 280 Jahre vor Christus, Zinnober aus Quecksilber und Schwefel bereitet haben. Es ist ganz gewiss, dass die Alten diese rothe Farbe kannten und zum Malen benutzten, z. B. an den Capitälen der Säulen der Akropolis und an Vasen. Zu Zeiten der Oryktomanie in den Jahren 1871—1873 wurden dem Vf. sehr häufig für Lebererz gehaltene Fossilien zur Untersuchung zugesandt, die sich aber immer als Eisenoxyd herausstellten, bis auf ein Lebererz, welches Vf. von einem im Lauriongebirge arbeitenden Spanier erhielt. Jedoch ist der Fundort nicht näher bekannt geworden. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35 285.)

Ueber die Anwendung des Borfluorkaliums als Flussmittel bei Löthungen, von FR. STOLBA Dieses Salz, welches nach dem vom Vf. angegebenen Verfahren aus Kryolith, Borsäure, Schwefelsäure u. s. w. dargestellt werden kann, eignet sich besonders seiner leichten Schmelzbarkeit wegen zu dem genannten Zwecke. Allerdings ist es theurer als Borax und auch ist zu beachten, dass beim Schmelzen desselben Dämpfe von Borfluorid entweichen, welche belästigend wirken; aus letzterem Grunde muss man die Löthung in einem gedeckten Arbeitsraume vornehmen. Gut eignet sich auch ein Gemenge aus gleichen Theilen Borfluorkalium und Borsäure, welches man auch mit Vortheil zum *Reinigen von Platintiegeln* verwenden kann. (Böhm. Ges. d. W. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Metall- und Kohlenproduction der Vereinigten Staaten von Nordamerika, nach RAYMOND. Dieselbe betrug im ersten Jahrhunderte seit der nationalen Unabhängigkeit (1776 bis 1876):

Anthracit	341,521,423 Tons *	Quecksilber	840,000 Flaschen **
Roheisen	40,000,000 „	Gold	1,332,700,000 Doll.
Blei	855,000 „	Silber	261,450,000 „
Kupfer	200,000 „	Petroleum	76,594,600 Fass ***

*à 2240 Pfd. Av. **à 76½ Pfd. ***à 42 Galon.

(Berg- und Hüttenm.-Ztg. **35.** 263.)

Ueber die Raffination des Rohpetroleums, von AD. OTT. Die Raffination des Rohpetroleums nimmt man deshalb vor, um von den eigentlichen Leuchtölen folgende Bestandtheile zu scheiden: 1. Die leichten, sehr entzündbaren Oele, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und im Dampfzustande mit gewissen Portionen Luft ein explosives Gemenge bilden. 2. Die schweren Oele, welche in Lampen nicht gut brennen, aber sehr gute Schmiermittel abgeben. Aus diesen Oelen erhält man durch Abkühlung und Pressen das in der Kerzenfabrication und auch zu anderen Zwecken verwendbare Paraffin. 3. Die theerigen Bestandtheile, welche sich in den Lampendochten absetzen würden. 4. Den farbegebenden Bestandtheil. 5. Die Verbindungen, welche dem rohen Oele seinen üblen Geruch mittheilen.

Das Raffiniren umfasst drei verschiedene Operationen: 1. Fractionirte Destillation, 2. Behandeln mit Schwefelsäure, 3. Behandeln mit kaustischer Soda oder Ammoniakflüssigkeit. Einige Destillateure unterwerfen das Oel nach dieser Behandlung einer nochmaligen Destillation.

Der zu dem Processe der fractionirten Destillation angewendete Behälter besteht aus einem mit einer Kühlschlange versehenen cylindrischen eisernen Gefässe. Die ersten Producte der Destillation sind Gase, welche bei gewöhnlicher Temperatur unverdichtet durch die Schlange entweichen. Wenn man dagegen zur Abkühlung Eis verwendet oder diese Gase mittels einer Luftpumpe in einen starken Behälter presst, so erhält man sehr flüchtige, Rhigolen und Cymogen (auch Kerosolen oder Petroleumäther und Sherwood-Oel) genannte Flüssigkeiten, welche theilweise giftig zu wirken scheinen. Vf. hat wenigstens mit einigen Tropfen von aus canadischem Petroleum gewonnenem Cymogen einen Hund getödtet. Das Cymogen hat eine Dichte von 110°B., das Rhigolen eine solche von 100°B.; beide wirken sehr Kälte erzeugend u. haben deshalb auch zur Eisfabrication Anwendung gefunden. (Einen Apparat, worin durch jene leichten Destillationsproducte Eis erzeugt wird, hat P. H. VANDERWEYDE in New-York erfunden; er ist im „Manufacturer and Builder" (Jahrgang 1871) erschienen.)

Bald nachdem diese Stoffe entwichen sind, fängt Oel zu fliessen an, Anfangs schwach, dann stärker Die ersten Oele haben eine Dichte von ungefähr 95°B.; aber nach und nach erhält man solche von 90, 85, 80, 75, 70°B. etc.

In den meisten Etablissements pflegt man die übergehenden Oele in ein separates Gefäss zu leiten, bis das Aräometer 65 bis 59°B. zeigt. Dieses erste rohe Naphta (crude Naphtha) genannte Product wird dann durch eine zweite Destillation geschieden in 1. Gasolin, 2. Naphta u. 3. Benzin, 1. zeigt eine spec. Schwere von 95 bis 80°B., 2. eine solche von 80 bis 65, 3. eine solche von 65 bis 60°B. Der Procentsatz beträgt 1½, 10 und 4, d. h. man gewinnt aus 100 Thln. rohem Oele 1½ p. c. Gasolin etc. Das Gasolin (von VOHL auch Canadol genannt) dient zur Carburirung des Leuchtgases und zur Bereitung von Luftgas, ferner zur Extraction von Oelen aus Samen etc. Die Naphta dient leider zum Vermischen mit Lampenöle, wodurch dieses oft einen explosiven Charakter annimmt. Das Benzin (Fleckwasser, Ligroin) dient zum Reinigen von Kleidungsstücken, für Farben und Firnisse.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Chemisches Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf einatomige Alkohole, von A. Cahours und E. Demarçay. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Battandier, Ueber die *Zersetzung der Jodkaliumlösung durch das Licht.* Es ist bekannt, dass eine Lösung von Jodkalium im Sonnenlichte gelb wird und freies Jod enthält. Nach Vidau (Journ. Pharm. Chim. 1874) soll diese Veränderung allein durch das Licht bewirkt werden. Vf. theilt Versuche mit, welche zeigen, dass die Mitwirkung der Luft dazu nöthig ist. (Journ. Pharm. Chim. [4] **24.** 214.)

K. Kraut, M. Nahnsen und **E. Cuno,** *Pyrophosphorsaures Lithion, Lithionnatron u. Lithionkali.* (Ann. Chem. **182.** 165.)

C. Böttinger, Ueber das *Ultramarin.* (Ann. Chem. **182.** 305.)

M. Philippart, Ueber die *Definition des Stahles.* Vgl. Greiner S. 405. (B.- u. H.-Ztg. **35.** 320. 327.)

C. Méhu, Ueber die *Darstellung von Einfach-Schwefeleisen.* Anstatt das Schwefeleisen, welches zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff gebraucht wird, aus Eisen- und Schwefel darzustellen, empfiehlt Vf. als ein billigeres Verfahren, gepulverten Schwefelkies mit Eisenfeilspähnen zu mischen und in einem Tiegel eine Zeit lang in Glühhitze zu erhalten. Das Product ist rauh, locker und entwickelt mit Säuren reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. (Journ. Pharm. Chim. [4] **24.** 233.)

Lecoq de Boisbaudran, *Neues Verfahren zur Extraction des Galliums.* Das galliumhaltige Mineral wird je nach seiner Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst. Man behandelt die Flüssigkeit in der Kälte mit metallischem Zink, filtrirt, während die Wasserstoffentwickelung noch ziemlich lebhaft von Statten geht, und erhitzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschusse von Zink. Der gallertartige Niederschlag wird gewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Man erhitzt diese Flüssigkeit von Neuem mit überschüssigem Zink und erhält einen zweiten gallertartigen Niederschlag. Bis hierher gleicht das Verfahren dem früher beschriebenen. Durch die salzsaure Lösung des zweiten durch Zink erzeugten Niederschlages leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff, filtrirt, verjagt den Schwefelwasserstoff, fractionirt durch kohlens. Natron und hört damit auf, sobald die salzsaure Lösung des Niederschlages die Linie Gaα 417,0 nicht mehr giebt. Die so erhaltenen Oxyde oder basischen Salze werden mit Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung vorsichtig eingedampft, bis sich keine oder fast keine weissen Dämpfe von Schwefelsäure mehr entwickeln. Man lässt erkalten und schüttelt den Rückstand mit Wasser, worin sich derselbe nach längerer Zeit auflöst. Die Lösung des fast neutralen Sulphates wird mit viel Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Dann scheidet man das basische Galliumsalz durch Filtration der noch warmen Flüssigkeit ab. Dieses Salz wird in wenig Schwefels. gelöst, die Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von kaustischem Kali versetzt und filtrirt; endlich leitet man durch das Filtrat einen Kohlensäurestrom, wodurch das Galliumoxyd niedergeschlagen wird. Dieses Oxyd wird nochmals mit Schwefelsäure aufgenommen, ein kleiner Ueberschuss von schwach saurem essigs. Ammoniak hinzugefügt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Unter diesen Bedingungen wird das Gallium nicht gefällt.

Man filtrirt die essigsaure Lösung, verdünnt mit Wasser und erhitzt zum Sieden, wodurch der grösste Theil des Galliums niedergeschlagen wird, und filtrirt heiss. Die Mutterlauge wird concentrirt, mit Königswasser gekocht (um die ammoniakalischen Salze zu zerstören) und mit den übrigen Galliumrückständen vereinigt. Der Niederschlag, von welchem diese Mutterlauge abfiltrirt war, wird mit Schwefelsäure aufgenommen, mit einem geringen Ueberschusse von kaustischem Kali versetzt und die Lösung filtrirt. Diese kalische Lösung wird dann der Elektrolyse unterworfen. Das auf der negativen Elektrode abgeschiedene Metall lässt sich leicht von derselben entfernen. Man erhitzt es in Salpetersäure, die völlig frei von Chlor und mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 60—70°, wäscht mit Wasser aus und kann nun das Metall als rein betrachten. (C. r. **83**. 636.)

Carnelley, *Einwirkung von Wasser und einiger Salzlösungen auf Kupfer.* (Journ. Chem. Soc. **30**. 1; C. Bl. 1876. 564.)

4. Organische Chemie.

R. Fittig, Beiträge zur Kenntniss der sogen. *ungesättigten Verbindungen*. I. Ueber die *Umwandlung des Citraconsäureanhydrides in Xeronsäureanhydrid*. Die Vermuthung, dass das Xeronsäureanhydrid ein Zersetzungsproduct des Citraconsäureanhydrides (S. 258) sei, ist durch diese Untersuchung bestätigt worden.

II. *Einwirkung von rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure auf ungesättigte Verbindungen*. (Forts. von S. 227.) Vf. hat in Gemeinschaft mit den unten Genannten folgende ungesättigte Verbindungen in ihrem Verhalten zu Jod- und Bromwasserstoff untersucht: 1. *Fumar- und Maleïnsäure* (L. Dorn), 2. *Isacon-, Citracon- und Mesaconsäure* (Al. Landolt), 3. *Crotonsäure* und *Isocrotonsäure* (Alb. Alberti), 4. *Zimmtsäure* (F. Binder); 5. die Säuren im *Römisch-Kamillenöle* (Kopp). (Ber. Chem. Ges. **9**. 1189.)

K. Kraut, Ueber *Glycinderivate*. Das Glycin bildet, wie Vf. früher (1875. 546) mitgetheilt hat, beim Erhitzen mit Jodäthyl Jodwasserstoff-Glycinäthylester, $J.H_2N.CH_2.CO.O.C_2H_5$, aber wird, falls man unnöthig hohe Temperaturen vermeidet, nicht in eines der Aethylglycine verwandelt. Das zu diesen Reactionen erforderliche Glycinsilber kann bequemer als nach anderen Darstellungsweisen auf folgendem Wege als ein krystallinisches, durch Beimengung von Silberoxyd grau gefärbtes Pulver erhalten werden. Man übergiesst feuchtes frisch gefälltes Silberoxyd mit etwas mehr als der äquivalenten Menge einer warmen wässerigen Glycinlösung, rührt bis zum völligen Erkalten und wäscht den entstandenen Krystallbrei mit kaltem Wasser glycinfrei. Er wird dann gepresst, neben Schwefelsäure und endlich bei 100° getrocknet. So dargestelltes Glycinsilber hält 60 bis 61 p. c. Silber (ber. 59,32). Das sehr fein zerriebene Glycinsilber erwärmt sich schwach, wenn es mit überschüssigem Jodäthyl übergossen wird. Lässt man einige Tage in der Kälte stehen, so erstarrt das Gemenge selbst bei Anwendung von mehr als 2 At. Jodäthyl zum harten Kuchen, den man, besonders bei weniger fein zerriebenem Glycinsilber, pulverte und nochmals der Einwirkung des Jodäthyls aussetzte. Das Product wurde an trockner Luft ausgebreitet, bis es alles überschüssige Jodäthyl verloren hatte. In diesem Zustande giebt es an Aether nur unerhebliche Mengen Substanz ab; wird es nach einander mit kaltem Weingeiste und mit kaltem Wasser behandelt und hierauf mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser gekocht, so geht die organische Substanz in Lösung, während Jodsilber zurückbleibt.

a. Der weingeistige Auszug hält *Jodtriäthylglycinammonäthylester*. Wird er mit Chlorsilber und hierauf mit Wasserstoffplatinchlorid behandelt, so erhält man das Platindoppelsalz, $2(Cl.Ae_3N.CH_2.CO.O.Ae)$, $PtCl_4$, mit 25,10 p. c. Platin (gef. 25,16 und 24,96) in wasserfreien derben, orangegelben Krystallen, etwas heller und weniger löslich in Wasser, als die Krystalle des folgenden Platinsalzes.

b. Die wässerige Lösung des mit Weingeist erschöpften Productes liefert beim Abdampfen Glycinkrystalle, welche frei sind von jodwasserstoffsauren Verbindungen u. deren Menge für je 100 Thle. Glycinsilber 27,04 und 27,49 Thle. betrug. Es werden also $^2/_3$ des im angewandten Glycinsilber enthaltenen Glycins durch die Einwirkung des Jodäthyls regenerirt (ber. 27,47). Zieht man mit kochendem Wasser aus, so geht von der folgenden Verbindung in Lösung, die dann dem Glycin durch Weingeist entzogen werden kann.

c. Die mit Weingeist und Wasser ausgezogene Masse hält ausser Jodsilber noch 8 bis 16 p. c. ihres Gewichtes an organischer Substanz. Die Elementaranalysen erwiesen das Atomverhältniss von 10 C, 22,58 H, 1,009 J, 1,006 N. Dieser *Jodtriäthylglycinammoniumäthylester* geht beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser unter Abspaltung von Weingeist vollständig in Lösung. Durch Einleiten von Kohlensäure in den Barytauszug, Schütteln mit Chlorsilber, Entfernen der letzten Barytreste mit Schwefelsäure und Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid erhält man Chlortriäthylglycinammoniumplatinchlorid. Doch bleibt zuweilen nach möglichster Aussonderung dieses leicht krystallisirbaren, in Weingeist fast unlöslichen Salzes eine Mutterlauge, welche nach Entfernung des Platins durch Schwefelwasserstoff neben Schwefelsäure zur sehr leicht löslichen Krystallmasse eintrocknet.

Salzsäure erhitzt und abdampft.

Chlortriäthylglycinammoniumplatinchlorid krystallisirt in morgenrothen, sehr zierlichen und gleichmässig ausgebildeten Krystallen des monoklinen Systemes. Sie verwittern bei langem Liegen neben Vitriolöl, rascher wenn sie zerrieben sind; sie verlieren bei 100° 2 At. Wasser.

Nach der Eingangs gegebenen Gleichung müssten 3 At. Glycinsilber 4 At. Jodäthyl, oder 100 Thle. Glycinsilber 114,3 Thle. Jodäthyl aufnehmen. Die wirkliche Gewichtszunahme schwankt auch bei anscheinend gleicher Versuchsanstellung innerhalb weiter Grenzen, sie sinkt bis zu der für gleiche Atome berechneten von 85,7 p. c. (beobachtet 84,34 u. 84,56) und nähert sich in anderen Fällen der für $^4/_3$ Atom berechneten (gefunden 111 p. c.). Der Jodgehalt der gebildeten Producte, verglichen mit der Gewichtszunahme, erweist die Bildung einer flüchtigen Verbindung. 9,65 Grm. gepulvertes Glycinsilber mit 59,41 p. c. Silber (ber. 59,32 p. c.) wurden mit 20 Grm. Jodäthyl übergossen 3 Tage hingestellt, wodurch eine feste weisse Masse entstand, welche Spuren ammoniakalischer Dämpfe entwickelte, ein eingeklemmtes Stück Lackmuspapier erst nach längerer Zeit bläuend. Es wurden 17,81 Grm. neben Vitriolöl getrocknetes Product erhalten. Die Gewichtszunahme beträgt also 8,16 Grm. oder 84,56 p. c. Also haben 107,65 Thle. der angewandten Substanzen 100 Thle. neben Schwefelsäure getrocknetes Product geliefert und 96,1 Thle. Jodäthyl die Gewichtszunahme von 84,56 p. c. bewirkt. Der an trockner Luft mit dem überschüssigen Jodäthyl entweichende Körper ist *Diäthylglycinäthylester*. Man gewinnt ihn, indem man Glycinsilber mit nicht überschüssigem Jodäthyl in einer Retorte zusammenstellt und nach einigen Tagen aus dem Wasserbade destillirt. Es gehen langsam einzelne Tropfen des Esters über, die man durch Erwärmen mit etwas Glycinsilber und Rectificiren reinigt. So wurden aus 50 Grm. Glycinsilber und 28 Grm. Jodäthyl gegen 6 Grm. Diäthylglycinäthylester erhalten. Der Ester ist eine farblose riechende Flüssigkeit von alkalischer Reaction, die sich mit Wasser, doch nicht nach allen Verhältnissen mischt und bei —10° nicht gesteht. Spec. Gew. 0,919 bei 15°, Siedep. 174° (corr. 177°), Dampfdichte gef. 77,8, ber. 79,5.

Der Diäthylglycinäthylester wird durch Abdampfen mit Salzsäure nicht zersetzt. Er bildet ein Platinsalz, welches aus der weingeistigen Lösung durch Aether als Oel gefällt wird und sich beim Stehen dieser Mischung in Krystalle verwandelt. Es sind kurze monokline Prismen, an deren schärferen Kanten das Orthopinakoïd auftritt und die mit einer schiefen Basis endigen. Bei 100° verlieren sie kein Wasser und halten 27,14 p. c. Platin (ber. 27,03). Erhitzt man den Ester einige Stunden mit Jodäthyl auf 100°, so geht er in Jodtriäthylglycinammoniumäthylester über. Diese Jodverbindung wurde in das Platindoppelsalz übergeführt und ergab dann 24,92 p. c. Platin (ber. 25,10).

Zieht man das durch Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Glycinsilber gewonnene Product in der oben beschriebenen Weise mit Weingeist aus, so bleibt nach möglichster Aussonderung des Triäthylglycinesters als Platinsalz eine unkrystallisirbare Mutterlauge. Nach einander mit Schwefelwasserstoff, Silberoxyd und wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte sie kleine Mengen Glycin und Diäthylglycin, letzteres daran kenntlich, dass sein Kupfersalz aus der weingeistigen Lösung durch Aether nur unvollständig gefällt wird. Vf. fand in diesem Salze 25,64 p. c. CuO, während die Rechnung 24,55 p. c. verlangt. Die hier beschriebene Reaction hat Vf. schon früher (Ann. Chem. **133**. 101) beschäftigt, ohne dass er eine ausreichende Kenntniss der eintretenden Erscheinungen gewann. Einige Jahre später hat dann Heintz (Ann. Chem. **145**. 214) Glycinsilber mit Jodäthyl unter Zusatz von Aether erhitzt und aus den entstandenen Producten, nachdem er sie mit Silberoxyd behandelt hatte, Diäthylglycin isolirt. Auch Heintz' Versuche, bei denen das Auftreten des Jodtriäthylglycinammoniumäthylesters ebenfalls übersehen wurde, liefern für das Verständniss des Processes kein ausreichendes Material. Zu erklären bleibt die bemerkenswerthe Thatsache, dass freies Glycin mit überschüssigem Jodäthyl erhitzt Jodwasserstoffglycinäthylester bildet:

$$H_2N.CH_2.CO.O.H + AeJ = J.H_3N.CH_2.CO.OAe,$$

Glycinsilber dagegen schon in der Kälte die höchst äthylirten Producte erzeugt. Da nun das Silber ohne Zweifel den ersten Angriffspunkt für das Jodäthyl bildet, ebenso die Verbindbarkeit des Glycinäthylesters mit Jodäthyl nicht in Frage steht, so wird wahrscheinlich nach der Gleichung

$$H_2N.CH_2.CO.O.Ag + 2AeJ = J.AeH_2N.CH_2.CO.O.Ae + AgJ$$

zuerst Jodäthylglycinäthylester gebildet, dieses Product aber durch das anwesende Glycinsilber weiter zerlegt. Ob hierbei vorübergehend eine Verbindung:

$$H_2N.CH_2.CO.O\begin{cases}\\AeH_2\end{cases}N.CH_2.CO.O\,Ae$$

entsteht, welche dann unter dem Einflusse des Jodäthyls in Glycin und Jodwasserstoffdiäthylglycinäthylester zerfällt, wird zweifelhaft bleiben. Jedenfalls muss dasjenige Molekül des Glycinsilbers, welches die erste Veränderung durch Jodäthyl erlitt, weil es durch den

Eintritt von Aethyl stärker basisch geworden ist, auch zuerst in das Endproduct verwandelt werden. Vf. betrachtet daher auch den Diäthylglycinäthylester, welchen man aus dem bei Gegenwart von überschüssigem Glycinsilber erzeugten Producte abdestilliren kann, nicht als direct gebildet, sondern glaubt, dass er der Einwirkung von Glycinsilber auf bereits vorher erzeugten Jodtriäthylglycinammonäthylester seine Entstehung verdankt:

$$J.Ae_3N.CH_2.CO.O.Ae + H_2N.CH_2.CO.O.Ag = AgJ + H_2N.CH_2.CO.O.Ae + Ae_2N.CH_2.CO.O.Ae.$$

Anderenfalls wäre nicht zu verstehen, dass man ihn im freien, nicht mit Jodwasserstoff verbundenen Zustande unter den Producten findet.

Es war hiernach vorauszusehen, dass die Einwirkung des Jodmethyls auf Glycinsilber zur Bildung von Jodtrimethylglycinammoniummethylester führen musste, und dass diese Verbindung, schon bei dem zu ihrer Abscheidung vom Jodsilber angewandten Verfahren, Oxyneurin liefern werde. Indem Vf., genau wie oben beschrieben wurde, unter Anwendung von Jodmethyl verfuhr, erhielt er in der That im weingeistigen Auszuge des Productes das Platinsalz des *Oxyneurinmethylesters*. Derselbe Auszug lieferte auch ein Platinsalz, durch dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff salzsaures Oxyneurin gewonnen wurde, welches, im Chlorgehalte und in der Krystallform mit dem salzsauren Oxyneurin von Scheibler und Liebrich übereinstimmend, leicht, auch quantitativ, in die bekannte Platinverbindung mit 2 At. Wasser überzuführen war. Indess treten bei diesem Processe noch andere Producte auf, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. (Ann. Chem. **182.** 172.)

O. Wallach und **Fr. Oppenheim**, *Darstellung von freier Dichloressigsäure*. 1 Mol. Dichloressigsäureäthyläther (erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf alkohol. Chloral, Wallach 1873. 179) wird mit dem gleichen Vol. Alkohol verdünnt und mit 1 Mol. reiner alkoholischer Kalilösung versetzt, worauf sich unter Wärmeentwickelung die Flüssigkeit in einen dicken, aus sehr schönen atlasglänzenden Blättchen bestehenden Brei von reinem dichloressigsauren Kalium verwandelt. Das so gewonnene und getrocknete Salz wird in eine Verbrennungsröhre gebracht u. ein Strom Chlorwasserstoffgas darüber geleitet. Letzteres wird unter lebhafter Wärmeentwickelung und Bildung freier Dichloressigsäure absorbirt. Ist die Umsetzung vollendet, so erhitzt man die Röhre gelinde und destillirt die freie Säure im Salzsäurestrome. Die Ausbeute ist fast quantitativ. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1212.)

R. Fittig und **C. Thomsen**, Ueber eine sehr *einfache Darstellungsweise der Glykols*. Die durch Anlagerung der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren entstehenden Säuren (227) werden durch siedendes Wasser sämmtlich mit grosser Leichtigkeit zersetzt. Dabei sind 2 Reactionen zu unterscheiden, entweder:

1. es spaltet sich wieder Bromwasserstoff ab u. es entsteht die ursprüngliche oder eine damit isomerische ungesättigte Säure; diese Reaction findet in den meisten von dem Vf. u. seinen Schülern seither beobachteten Fällen Statt, oder

2. das Halogen wird durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Oxysäuren.

Offenbar hängt es von der Constitution der betreffenden Säuren ab, ob die eine oder die andere Reaction eintritt, aber es kann auf die Zersetzung mit Wasser überhaupt nicht von Einfluss sein, ob die chlor- oder bromhaltigen Säuren durch Substitution aus den gesättigten Säuren oder durch Addition der Wasserstoffsäuren an die ungesättigten Säuren erhalten worden sind. Die normalen Substitutionsproducte der Fettsäuren gelten aber gewöhnlich für beständiger gegen Wasser, als sie es in Wirklichkeit sind, und die wenigen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführten Versuche von Buchanan (1871. 389) geben kein richtiges Bild von dieser Zersetzung. Wenn man eine Lösung von Chloressigsäure, die mit Silberlösung keine Fällung giebt, nur wenige Augenblicke kocht, so erhält sie viel freie Salzsäure, und nach Versuchen, welche G. Thomson auf Fittig's Veranlassung ausführte, braucht man eine mässig conc. Lösung von Chloressigsäure nur einige Stunden am Rückflusskühler zu kochen, um sie fast vollständig in Glykolsäure und Salzsäure zu zersetzen. Dabei scheinen sich keine Nebenproducte, namentlich keine Diglykolsäure zu bilden. Destillirt man die Lösung nachher, so gehen mit den Wasserdämpfen nur Spuren einer flüchtigen Säure über, und beim Eindampfen der rückständigen Flüssigkeit im Wasserbade bleibt ein im Exsiccator krystallinisch erstarrender Syrup zurück, der nur noch sehr geringe Spuren von Chlor enthält, die sicher durch nochmaliges Abdampfen mit Wasser leicht ganz entfernt werden können. Das aus dem Rückstande erhaltene Calciumsalz war reines glykolsaures Calcium.

Thomson wird die isomeren Substitutionsproducte der mit der Essigsäure homologen Säuren in der gleichen Weise durch Kochen mit Wasser zersetzen, um womöglich die Frage zu entscheiden, wovon es abhängt, ob einfache Abspaltung von Bromwasserstoffsäure oder der Eintritt der Hydroxylgruppe Statt findet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1197.)

N. Menschutkin, Ueber die Zusammensetzung der *dialursauren Salze*. (Ann. Chem. **182.** 70; C.-Bl. 1875. 502.)

N. Menschutkin, Ueber *Tartronaminsäure*. (Ann Chem. **182.** 82; C.-Bl. 1876. 627.)

R. Fittig und **R. Heinzelmann**, Ueber *neue Derivate der Schleimsäure*. Durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Schleimsäure wurde als Hauptproduct eine in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter lösliche Säure erhalten, die aus Wasser in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, in Blättern krystallisirt und in Aether so gut wie unlöslich ist. Diese Säure ist bromfrei, nach der Formel $C_6H_4O_5$ zusammengesetzt, und also aus der Schleims. durch Abspaltung von Wasser nach der Gleichung

$$C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$$

gebildet. Vff. wollen sie demgemäss *Dehydroschleimsäure* nennen. Sie ist zweibasisch. Das Barium- und Calciumsalz sind krystallinisch, das Silbersalz ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Der Aethyläther, $C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Säulen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und zwischen 46 und 47° schmelzen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid bleibt dieser Aether ganz unverändert. Die Dehydroschleimsäure enthält also keine alkoholischen Hydroxylatome. Wasserstoff im Entstehungszustande (Natrium Amalgam) verwandelt die Dehydroschleimsäure in eine neue, leicht lösliche, gut krystallisirende, bei ungefähr 140° schmelzende Säure, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist. Bei der Destillation in einer zweischenkeligen Röhre spaltet sich der grösste Theil der Dehydroschleimsäure glatt in Kohlensäure und Brenzschleimsäure: $C_6H_4O_5 = C_5H_4O_3 + CO_2$. Die Dehydroschleimsäure ist eine intermediäre, zwischen der Schleimsäure und Brenzschleimsäure stehende Säure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1198.)

Fr. Bente, Zur *Darstellung der Lävulinsäure* und über *Caragheenzucker*. Seiner früheren Mittheilung (1875. 356) fügt Vf. hinzu, dass sich die Lävulinsäure auch durch achttägiges Kochen von linksdrehendem Gummi arabicum mit 5 proc. Schwefels. und weiterer Behandlung der Lösung in der von Tollens und Grote angegebenen Weise neben dem von Scheibler (1873. 552) dargestellten Arabinzucker in sehr geringer Menge bildet. Der bei der Darstellung der Lävulinsäure aus Caragheenmoos erhaltene Zucker reducirt Silber- u. Kupferlösung, dreht das polarisirte Licht nicht und konnte bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1157.)

Ad. Claus, Ueber die *Structur der Cyansäure und Cyanursäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1165.)

L. Medicus, *Spaltung der Uroxansäure*. Kocht man Uroxansäure mit Wasser, so entweicht nur Kohlensäure und kein Ammoniak, und die Zersetzung erfolgt anscheinend glatt nach der Gleichung

$$\underset{\text{Uroxans}}{C_5H_6N_4O_6} = \underset{}{CO_2} + \underset{\text{Harnstoff}}{CON_2H_4} + \underset{\substack{\text{Glyoxalyl-}\\\text{harnstoff}}}{C_3H_4N_2O_3}$$

Allantoinsäure, wie Mulder angiebt, entsteht nicht. Der Glyoxalylharnstoff ist ohne Zweifel identisch mit dem als Spaltungsproduct der Oxonsäure entstehenden Producte. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1162.)

Smith, Ueber eine neue Methode zur *Darstellung von Diphenyl und Isodinaphtyl*. (Journ. Chem. Soc. **30**. 30; C.-Bl. 1876. 406.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die *Substitution im Benzol*: Dichloracetanilid, Metadichlorbenzol, isomere Chlornitraniline, Darstellung von m-Chloranilin, Chlornitroaniline aus Dichlorbenzolen. (Ann. Chem. **182**. 94; vgl. C.-Bl. 1876. 116. 501.)

Smith, Ueber *Vorkommen von Benzol im Harzöle*. (Journ. Chem. Soc. **30**. 29; C.-Bl. 1876. 565.)

J. Annaheim, Ueber *Krystallgestalt, spec. Gewicht und Molecularvolumen des Oxysulphobenzids*. Die Krystalle gehören dem orthorhombischen Systeme an. Spec. Gewicht 1,3663 bei 15°; Molecularvolumen 182,9. Es wurde noch von folgenden Derivaten das spec. Gew. ermittelt: Tetrachloroxysulphobenzid, spec. Gew. 1,7774 bei 16° (Mol.-Vol. 218,2); Tetrabromoxysulphobenzid, spec. Gew. 2,3775 bei 17° (M.-Vol. 238,0); Tetrajodoxysulphobenzid, spec. Gew. 2,7966 bei 19° (M.-Vol 269,5). — Hieran knüpft Vf. Betrachtungen über das Molecularvolumen von Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff, Sauerstoff, Jod, Chlor, Brom. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1148.)

P. Weselsky und **J. Schuler**, Zur *Darstellung des Hydrochinons*. Das durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenol direct gewonnene Diazophenol (1875. 163) ist, wie vergleichende Versuche gezeigt haben, identisch mit dem von Schmitt (1869. 209) aus dem Amidoproducte des nicht flüchtigen Mononitrophenols vom Schmelp. 110° dargestellten. Kocht man die wässerige Lösung von schwefelsaurem Diazophenol nach einem vorherigen Zusatze von 10—15 p. c. conc. Schwefelsäure, bis sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt, so scheidet sich kein Harz ab (was der Fall ist, wenn man die Lösung ohne Schwefelsäurezusatz kocht) u. durch Schütteln mit Aether lässt sich ein in feinen farblosen Nadeln krystal-

lisirendes, bei 170° schmelzendes Product erhalten, welches der Formel $C_6H_6O_2$ entspricht und *Hydrochinon* ist:

$$C_6H_4N_2O.H_2SO_4 + H_2O = C_6H_6O_2 + 2N + H_2SO_4.$$

(Ber. Chem Ges. **9**. 1159.)

R. Nietzki, Ueber *Anilinschwarz*. Vgl. S 470. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1168.)

Willgerodt, V. *Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf das Metanitranilin*. (Forts. von S. 581.) Hierbei entsteht α-Dinitrophenylmetanitranilin, $HN<\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$. Am Schlusse dieser Untersuchungen über die Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Amine fasst Vf. die erhaltenen Resultate folgendermassen zusammen:

1. Die Umsetzung des α-Dinitrochlorbenzols mit den basischen Aminen geht, wie früher Clemm, sowie Engelhardt und Latschinoff (1870. 521) gezeigt haben, schon in der Kälte vor sich; es erfordert dabei 1 Molekül α-Dinitrochlorbenzol stets 2 Moleküle einer einsäurigen Base. 2. Mit dem Verschwinden der basischen Eigenschaften der Amine, durch den Eintritt von Nitroylradicalen, vermindert sich ihre Umsetzungsfähigkeit mit dem α-Dinitrochlorbenzol. Die Umsetzung kann aber durch eine dem Processe sonst unschädliche Base, wie Magnesia usta, durch Wärme und Druck begünstigt und eingeleitet werden. 3. In allen Fällen ist der Umsetzungsprocess ein wechselseitiger Substitutionsprocess. Das Amin wird dinitrophenylirt und der aus demselben sich abscheidende Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor des Dinitrochlorbenzols zu Salzsäure, die sich mit der überschüssigen Base zu entsprechenden salzsauren Salzen vereinigt. 4. Die basischen Eigenschaften der Amine begünstigen und verursachen die leichte Beweglichkeit des Chloratoms ebenso, wie die elektronegativen Nitroylgruppen des α-Dinitrochlorbenzols. 5. Alle bis jetzt vom Vf. untersuchten Amine haben durch Aufnahme des dinitrirten Radicals ihren basischen Charakter vollständig verloren.

VI. *Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Oxamid*. Erhitzt man 4,5 Grm. des ersteren und 1 Grm. des letzteren mit Alkohol 5 Stunden lang auf 150°, so entsteht *Orthoparanitranilin*, $H_2N—C_6H_3(NO_2)_2$, ferner Chloräthyl, Kohlensäure, Kohlenoxydul (?) und Wasser. Wenn man dagegen 0,5 Grm. des ersteren mit 0,22 Grm. des letzteren mit 90 gräd. Alkohole 6 Stdn. lang auf 200—230° erhitzt, so entsteht Dinitranilin, Aethyläther, Kohlens., Kohlenoxyd und Chlorammonium. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1178.)

Alb. Atterberg, *Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitroverbindungen des Naphtalins*. Verf. hat das Phosphorpentachlorid auf Nitrochlornaphtalin, Nitro-γ-Dichlornaphtalin, α-Dinitrochlornaphtalin, α-Dinitronaphtalin, β-Dinitronaphtalin und α-Naphtol einwirken lassen. Aus seinen Versuchen scheint hervorzugehen, dass wahrscheinlich alle Nitroverbindungen des Naphtalins durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride übergeführt werden können (vgl. Koninck und Marquardt 1872. 149). Da sich nun nach anderen Untersuchungen auch die Hydroxylderivate und die Sulphonsäuren durch dasselbe Reagens in Chlorverbindungen umwandeln lassen, so scheint das Phosphorpentachlorid für Ortsbestimmungen bei den Naphtalinderivaten ein sehr anwendbares Reagens zu sein. Wahrscheinlich lässt es sich auch bei den Nitroverbindungen verschiedener anderer Kohlenwasserstoffe anwenden. Bei einem mit dem gewöhnlichen Dinitrobenzol angestellten Versuche konnte Verf. jedoch kein stickstofffreies Product erhalten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1187.)

H. Plath, Ueber *Xanthopurpurin*. Dasselbe lässt sich am besten aus Purpurin mit Zinnsalz gewinnen. Es sublimirt in gelbrothen schönen Nadeln, welche bei 262—263° schmelzen, krystallisirt aus Eisessig in prächtig glänzenden derben Nadeln, giebt mit einer Lösung von essigsaurem Natron gekocht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz, mit Kalk- und Barytwasser ebenfalls krystallisirbare Verbindungen. Mit Jodmethyl und Kali erhitzt geht das Xanthopurpurin in *Dimethylxanthopurpurin*, $C_{14}H_6(CH_3O)_2O_2$, über.

Auf analoge Weise wird das *Diäthylxanthopurpurin*, $C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_2$, erhalten. Vf. stellte ferner dar: Dibromxanthopurpurin, $C_{14}H_6Br_2O_4$, Dibromxanthopurpurinammonium, $C_{14}H_4Br_2(O.NH_4)_2O_2$, Dinitroxanthopurpurin, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. Dinitroxanthopurpurinbarium, $C_{14}H_4(NO_2)_2(O_2Ba)O_2$, und Dinitroxanthopurpurinammmonium, $C_{14}H_4(NO_2)_2(OH)(O.NH_4)O_2$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1204.)

P. Weselsky und **R. Benedikt**, Zur Kenntniss des *Glycyrretins*. Das nach Gorup-Besanez' Vorschrift aus Glycyrrhizin dargestellte Glycyrretin gab beim Schmelzen mit Kali einen krystallisirenden Körper von der Formel $C_7H_6O_3 + H_2O$. Schmelzp. 209°. Beim Erhitzen entwickeln sich Phenoldämpfe, wahrscheinlich Paraoxybenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1158.)

A. C. Oudemans, Ueber das *spec. Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide* in freiem und gebundenem Zustande. (Ann. Chem. **182**. 33; C.-Bl. 1876. 78.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schulze, W. Umlauft und **A. Urich,** Untersuchung über die *Keimung der Lupinensamen.* Von den 45 p. c. Eiweiss (Conglutin und Albumin), welche in den ungekeimten Samen sich fanden, waren nach 15tägiger Keimung bei Lichtabschluss nur noch 8 p. c. übrig; 37 p. c. waren also zersetzt worden. Unter den stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten war Asparagin das hauptsächlichste; mehr als 60 p. c. vom Stickstoff der zersetzten Eiweissstoffe gingen in das gebildete Asparagin über und der Gehalt der Keimpflanzen-Trockensubstanz an diesem Stoffe stieg schliesslich bis auf 25 p. c. Neben Asparagin bildeten sich in geringerer Menge noch andere Amide, deren Isolirung aber bis jetzt nicht gelang. Ammoniak entstand während der Keimung nur in ganz geringer Menge. Der Schwefel der zersetzten Eiweisssubstanzen schien in Schwefelsäure überzugehen. Denn der Gehalt der Keimlinge an Sulphaten vermehrte sich mit dem Fortschreiten der Keimung in sehr bedeutendem Maasse und die Menge der gebildeten Schwefelsäure entsprach annähernd derjenigen Quantität, welche aus dem Schwefel des zersetzten Eiweisses entstehen konnte. Eine Abspaltung stickstofffreier Substanzen aus den zersetzten Eiweissstoffen konnte nicht nachgewiesen werden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1314.)

P. Fliche und **L. Grandeau,** Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Blätter.* Vf. hat die Blätter verschiedener Bäume in verschiedenen Vegetationsperioden untersucht und folgende Resultate erhalten: Die Blätter nehmen von dem Zeitpunkte ihrer Entfaltung bis zum Abfallen fortwährend an Trockensubstanz zu. Sie verlieren einen Theil ihres Stickstoffs, welcher absorbirt wird, und dafür steigt der Aschengehalt. Der Gehalt an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kali nimmt ab, an Kalk, Eisen und Kieselsäure zu. Für Magnesia, Natron u. Mangan liess sich eine Regelmässigkeit nicht nachweisen. Die Blätter verschiedener Baumarten haben fast genau den gleichen Wassergehalt, dagegen einen verschiedenen Gehalt an Stickstoff und namentlich an Asche. Die Aschenbestandtheile sind bei den einzelnen Species ebenfalls verschieden; daher entziehen die verschiedenen Baumarten dem Boden sehr verschiedene Mengen von Mineralbestandtheilen. Die abgestorbenen Blätter bilden einen schlechten Dünger für das Feld, aber für den Wald ist ihre Entfernung sehr nachtheilig. (Ann. Chim. Phys. [5] **8**. 486.)

W. E. Walitzky, Ueber die *chemische Natur und Derivate des Gehirncholesterins.* Es ist dem Vf. nicht gelungen, das Cholesterinchlorid ($C_{26}H_{43}Cl$) beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen, noch essigsauren Lösungen, unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dauer und Concentration, in das Cholesterinacetat von Berthelot überzuführen. Das Chlorid blieb dabei entweder unverändert, oder verlor Cl und lieferte ein in Aether leicht lösliches Harz. Ebenso verhält es sich gegen Alkalien, schwefligsaures Natron, Kaliumcyanat, CNK, $(CN)_2Hg$ u. $CNAg$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Natriumäthylat entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$, welcher in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisirt, in Aether und etwas in Alkohol löslich ist und gegen 80° schmilzt. Weingeistiges Ammoniak lieferte mit $C_{26}H_{43}Cl$, statt des erwarteten Amins, ein in Aether lösliches Harz und eine in Nadeln krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $(C_{26}H_{43})_2HCl$. Das Chlorid kann weder durch Jodkalium, noch durch Jodaluminium in das correspondirende Jodür übergeführt werden und wird durch siedendes Anilin nicht sichtbar verändert. Natriumamalgam reducirt es in kochendem Alkohole zu $C_{26}H_{44}$; dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt aus einer Lösung in Alkohol und Aether in schönen, grossen, zugespitzten Pyramiden und schmilzt gegen 90°. Wässerige Jodwasserstoffsäure (1,5), wie auch P mit J, verwandelt Cholesterin in ein durchsichtiges Harz; dasselbe ist gut in Aether löslich, wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt und trocknet zu einem Pulver (Schmelzp. 68°) ein, welches, wie es die Analysen darthun, den unreinen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$ repräsentirt. Bei der Einwirkung von Na auf eine Lösung des Cholesterins in Petroleum oder auf geschmolzenes Cholesterin entweicht kein Wasserstoff, was den Beobachtungen Lindenmeyer's widerspricht. Diese Eigenschaften des Cholesterins und seines Chlorids weisen, nach der Ansicht des Vf's., auf eine Analogie desselben mit den entsprechenden Derivaten der Terpene hin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1310.)

Thudichum, Ueber einige *Reactionen des Biliverdins.* (Journ. Chem. Soc. **30**. 27; C.-Bl. 1876. 536.)

D. Trifanowsky, Ueber die *Zusammensetzung der menschlichen Galle.* Die Galle wurde in 2 Portionen unter Alkohol gesammelt, die erste in der Menge von 529,611 Grm. von Leichen ohne Rücksicht auf anatomische Befunde, die zweite 306,628 Grm. von Leichen, deren Leber gesund war. In beiden Portionen (bezüglich der Methoden, sowie der Tabellen wird auf das Original verwiesen) fand sich nach dem Schmelzen mit Salpeter Schwefelsäure, die Galle enthielt also Taurocholsäure, während Jacobsen in einem Falle keine Spur von Schwefelsäure erhielt. Der Gehalt an gallensauren Salzen ergab sich für die erste Portion zu 2,845 p. c., für die zweite zu 2,362 p. c. In der Fällung durch Aether, welche

überwiegend aus gallensauren Salzen und Seifen besteht, fand sich mehr Stickstoff, als den gallensauren Salzen entspricht, eine genauere Untersuchung ergab in der Aetherfällung einen Gehalt von Neurin. Vf. hält es für unwahrscheinlich, dass dieses Neurin aus Lecithin entstanden ist, vermuthet vielmehr, dass Neurin in einer salzartigen Verbindung mit Gallensäuren oder fetten Säuren in der Galle enthalten ist. (Pflüg. Arch. **9.** 493; Med. C.-Bl. **13.** 431.)

N. Socoloff, Beiträge zur Kenntniss der *menschlichen Galle*. Die Untersuchungen schliessen sich an die obigen von Trifanowsky an und betreffen 6 Fälle, in denen die Leber als gesund anzusehen war. Der Gehalt dieser Gallen an gallensauren Salzen wechselte von 3,8 bis 3,9 p. c., die der Seifen von 1,3 bis 2,08 p. c. Der Gehalt der gallensauren Salze an Schwefel variirte in engen Grenzen von 1,13 bis 1,08 p. c., entsprechend einem Mittelwerthe von 23,83 p. c. Taurocholsäure. In einem Falle von Peritonitis puerperalis mit trüber Schwellung der Leber stieg derselbe auf 52,3 p. c., in einem anderen von amyloider Degeneration sank der Gehalt auf 8,9 p. c. (Pflüg. Arch. **12.** 54; Med. C.-Bl. **14.** 717.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Blake, Ueber den *Roscoelit*, einen neuen Vanadinglimmer. Dieser wurde von dem Vf. in einer Goldmine von El Dorado gefunden und von **F. A. Genth** analysirt. Folgendes sind die Resultate von 5 verschiedenen Proben. $c\alpha$ und $c\beta$ entsprachen derselben Probe; $c\beta$ ist $c\alpha$ berechnet nach Abzug von 11,45 p. c. Unreinigkeiten:

	a	b	$c\alpha$	$c\beta$	d	e
Unlösl. Silicate, Quarz, Gold etc.	0,85	—	11,45	—	8,91	5,60
Kieselsäure	47,69	47,82	43,46	48,60	—	46,81
Thonerde	14,10	12,60	10,52	11,76	—	15,78
Eisenoxydul	1,67	3,30	2,03	2,27	—	1,58
Magnesia	2,00	2,43	1,74	1,95	—	2,31
Kalk	Spur	Spur	0,20	0,23	—	Spur
Natron (Spur Lithion)	0,19	0,33	0,30	0,34	5,96	0,60
Kali	7,59	8,03	5,35	5,98		8,89
$2V_2O_3, V_2O_5$	22,02	21,36	20,50	22,92	—	20,16
—	4,96	5,13	5,32	5,95	6,34	3,87

(Sill. Amer. Journ. [3] **12.** 31. 32.)

A. Houzeau, Ueber das *Verschwinden des in natürlichen Wässern enthaltenen Ammoniaks*. Der Ammoniakgehalt der natürlichen Wässer ist bekanntlich sehr verschieden. Während die Quell- und Flusswässer nur wenig davon enthalten, sind die meteorischen Wässer sehr reich daran. Die Nachbarschaft eines bewohnten Ortes übt, wie mehrfach gezeigt worden ist, ebenfalls einen nachweisbaren Einfluss auf den Ammoniakgehalt der unterirdischen Wässer aus. Weniger bekannt dagegen dürfte sein, dass derartige Wässer ihr Ammoniak sehr rasch verlieren, selbst wenn sie in hermetisch geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Ein sehr klares Brunnenwasser ohne Geschmack und Geruch wurde in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. An dem Tage, an welchem es aus dem Brunnen geschöpft war, enthielt es im Liter 7,3 Mgrm. Ammoniak und 2 Monate später nur noch 0,4 Mgrm. Das Wasser desselben Brunnens enthielt zu einer anderen Zeit geschöpft 7,6 Mgrm. und, nachdem es 3 Monate lang in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt war, wiederum nur 0,4 Mgrm. Ein anderes klares, geruch- und geschmackloses Brunnenwasser, zeigte am Tage seiner Schöpfung 18,2 Mgrm. im Lit. und 6 Monate nachher nur 0,2 Mgrm. Ammoniakgehalt. Hiernach dürfte das Verschwinden des Ammoniaks aus dem Wasser als erwiesen anzusehen sein. Um zu entscheiden, welchen Antheil das Licht an dieser Veränderung nimmt, wurden zwei Proben desselben Brunenwassers in gleich grossen Gefässen eingeschlossen, und das eine davon im Lichte, das andere in der Dunkelheit aufbewahrt. Der Gehalt des frischen Wassers betrug im Liter 4,7 Mgrm. Die im Dunkeln aufbewahrte Probe enthielt nach 13 Tagen 2,6, die andere nach derselben Zeit 0,3 Mgrm. Sonach scheint das Licht das Verschwinden des Ammoniaks zu begünstigen. Vf. setzte ferner zu einem natürlichen Wasser, welches bereits 2,1 Mgrm. Ammoniak enthielt, noch soviel kohlens. Ammoniak hinzu, als einem Ammoniakgehalte von 25,5 Mgrm. entspricht. Das Wasser wurde 40 Tage lang in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt und enthielt nun nur noch 17,4 Mgrm. (C. r. **83.** 525.)

Wright, Ueber die *Gase in Meteoriten*. (Fortsetz. von S. 502.) (Sill. Amer. Journ. [3] **12.** 165.)

J. L. Smith, Ueber die *festen Kohlenstoffverbindungen in Meteoriten*. (Ann. Chem. **182.** 113; C.-Bl. 1876. 87. 408. 502.)

7. Analytische Chemie.

F. Wibel, Die *Fluss- und Bodenwässer Hamburgs;* chemische Beiträge zur *Analyse gewöhnlicher Lauf-, Nutz- und Trinkwässer*, sowie zu der Frage der *Wasserversorgung grosser Städte* vom sanitären und gewerblichen Standpunkte. Im 1. Abschnitte dieser Schrift stellt Vf. alle ihm bekannt gewordenen Arbeiten, soweit sie die Wasserverhältnisse Hamburgs betreffen, zusammen und verwerthet dieselben zur Ausbildung der wissenschaftlichen Wasseranalyse. Im 2. Abschnitte versucht er, an der Hand dieser und mancher neuen experimentellen Beweismittel die gesammten Grundlagen für eine Entscheidung über die zukünftige Wasserversorgung Hamburgs zu entwickeln und damit auch eine sachliche Kritik aller aufgetauchten Projecte zu ermöglichen. (Hamburg 1876.)

Storer, Ueber Schönbein's *Prüfung auf Salpetersäure.* (Sill. Amer. Journ. [3] **12.** 176.)

W. Galbraith, *Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen.* Nach Parry löst man eine gewogene Menge Spiegeleisen in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdampft zur Trockne, glüht den Rückstand stark und behandelt ihn dann wie ein Manganerz durch Erhitzen mit oxalsaurem Natrium und Salzsäure und Messen der entwickelten Kohlensäure. Verf. hat diese Methode dahin abgeändert, dass er den stark geglühten Rückstand mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak und mässig verdünnter Salzsäure erwärmt und das unoxydirt gebliebene Eisenoxydul durch chromsaures Kalium oder Chamäleon titrirt. (Chem. N. **33.** 47.)

J. B. Nagelvoort, Ueber die *Empfindlichkeit des sulphomolybdänsauren Ammoniums als Reagens auf Morphin*, nebst einigen Bemerkungen über dasselbe. (Arch. Pharm. [3] **9.** 249.)

Edm. W. Davy, Ueber ein *neues Reagens für Alkohol.* Dasselbe besteht in einer Lösung von Molybdänsäure und conc. Schwefelsäure, welche mit Alkohol eine tief blaue Färbung giebt. (Chem. N. **34.** 137.)

Allen, *Entdeckung von Weinsäure in Citronensäure.* Man löst 2 Grm. der zu prüfenden Säure in 45 C.-C. Spiritus, filtrirt wenn nöthig, fügt 5 C.-C. einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Kali in Spiritus hinzu und lässt nach gehörigem Umschütteln 12 Stunden stehen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Spiritus gewaschen und mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in kaltem Wasser vom Filter gespült, einige Stunden mit der Lösung kalt digerirt und dann wieder aufs Filter gebracht. Nach einmaligem Waschen mit Spiritus spült man den Niederschlag in eine Schale mit kochendem Wasser, dampft zur Trockne ab und wägt den Rückstand von Weinstein. Das Gewicht desselben, mit 0,798 oder kurzweg mit 0,8 multiplicirt giebt den Gehalt an Weinsteinsäure in 2 Grm. der geprüften Säure. Zur Controle kann man noch den Weinstein verkohlen und den Alkaligehalt mit einer Säure volumetrisch bestimmen. (Pharm. Journ. Transact.; Arch. Pharm. [3] **9.** 265.)

Lepage, *Jodcadmiumkalium als Reagens zur Prüfung mehrerer pharmaceutischer Präparate:* Opium und dessen Präparate, Ipecacuanhaextract, Krähenaugenextract, verschiedene Chinaextracte etc. (Rép. Pharm. 1875. 647; Arch. Pharm. [3] **9.** 271.)

8. Technische Chemie.

Konrad Jurisch, Beiträge zur Kenntniss des Deacon'schen *Processes der Chlordarstellung.* Auch diese Versuche führen, wie die Hasenclever'schen zu dem Resultate, dass die Schwefelsäure eine chemische Action ausübt, welche die Chlorproduction beeinträchtigt, ja welche unter besonderen Umständen dieselbe vielleicht ganz hindern mag, selbst früher, als eine Umhüllung der Thonkugeln mit nicht activen Substanzen eine schliesslich nothwendige Unterbrechung des Processes herbeiführt. (Pol. J. **221.** 356.)

Fr. Bode, *Neue Formen der alten Platinkessel.* (Pol. J. **221.** 541.)

Fr. Dietlen, Ueber das *Härten des Stahls.* Vf. theilt zu den Versuchen von Jarolimek (S. 333) einige aus der Praxis gegriffene Erfahrungen mit, welche sich beim Härten grösserer Stahlstücke ergeben. (Pol. J. **221.** 518.)

O. Bock, *Continuirlicher Ofen zum Trocknen von Ziegelsteinen, Thonwaaren, Cäment, Torf etc.* (Ind.-Bl. **13.** 317.)

Mignon und **Rouard**, Resultate, welche durch Anwendung neuer Apparate zur *Extraction des Saftes aus dem Zuckerrohre* erhalten wurden. (C. r. **83.** 532.)

F. Fischer, Ueber *krystallisirtes Ultramarin.* Zusammenstellung der hierüber bis jetzt bekannt gewordenen Mittheilungen von Grünzweig und Hoffmann, Büchner, Vogelsang und Knapp. Hieran schliessen sich die Resultate eigener Beobachtungen des Vf's., welche bestätigen, dass das blaue Ultramarin (wenigstens unter Umständen) in der That eine krystallisirende Verbindung ist. (Pol. J. **221.** 562.)

J. D. Emersley, Ueber die *westlichen Gruben der Vereinigten Staaten* und deren Ertrag an werthvollen Metallen. (B.- und Hüttenm.-Z. **35.** 344.)

A. Hauch, Ueber die jetzigen Verhältnisse des *siebenbürgischen Goldbergbaues* und die zu seiner Unterstützung nothwendig gewordenen Hütten-Betriebsreformen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35.** 341.)

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf einatomige Alkohole,

von

A. Cahours und E. Demarçay.

Wenn man Oxalsäure unter Zusatz von höchst conc. Schwefelsäure mit Alkohol ätherificirt, so erhält man Oxaläther, dessen Menge aber weit hinter der theoretischen zurückbleibt, weil die conc. Schwefels. zerstörend auf einen Theil der Oxalsäure einwirkt. Ausserdem bildet sich noch eine gewisse Menge Aethyläther durch directe Einwirkung der Schwefels. auf Alkohol. Versucht man die Aetherification ohne Zusatz von Schwefels. mit getrockneter Oxals. allein auszuführen, so entsteht ausser dem Oxaläther immer Ameisenäther, wie zuerst Schmidt u. Löwig gezeigt haben, ein Resultat, welches man leicht versteht, wenn man sich der zersetzenden Wirkung erinnert, welche die Wärme auf die Oxals. ausübt, indem sie diese in Kohlensäure und Ameisensäure spaltet. Wendet man statt gewöhnlichen Alkohols primären Propyl-, Butyl- und Amylalkohol an, so entsteht neben den entsprechenden Oxaläthern ebenfalls Ameisenäther, und zwar hängen die relativen Mengen dieser Stoffe von den Quantitäten der Säure und des Alkohols ab.

Da die Oxalsäure als zweibasische Säure mit Alkohol eine Weinsäure giebt, so muss letztere unter dem gleichzeitigen Einflusse der Wärme und des Alkohols u. mit Abscheidung von Wasser neutralen Aether geben, während sie sich durch Wärme allein in Ameisenäther und Kohlensäure spaltet, nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Aethyloxals.}}{C_4(H,C_4H_5)O_8} + \underset{\text{Alkohol}}{C_4H_5,HO_2} = H_2O_2 + \underset{\text{Oxaläther}}{C_4(C_4H_5)_2O_8}$$

$$\underset{\text{Aethyloxalsäure}}{C_4(H,C_4H_5)O_8} = C_2O_4 + \underset{\text{Ameisenäther.}}{C_2(H,C_4H_5)O_4}$$

Auf diese Weise erklärt sich die gleichzeitige Entstehung des Oxal- u. Ameisenäthers.

Wenn man Oxalsäure mit überschüssigem Alkohol auf 65—70° erwärmt, so löst sich jene und man erhält eine bei dieser Temperatur vollkommen homogene Flüssigkeit, welche beim Erkalten Oxalsäure auskrystallisiren lässt. Bringt man die Flüssigkeit, nachdem die Einwirkung 2—3 Stdn. gedauert hat, in eine Retorte, erhitzt allmälig und scheidet die Destillationen 85—110°, 110—130, 130—145 und 145 bis 185°, und unterwirft dieselben einer genauen Untersuchung, so findet man, dass die ersten Fractionen mit Wasser eine schwache Trübung erleiden und mit Ammoniak einen weissen Niederschlag geben, welcher alle Eigenschaften des Oxamides besitzt. Oxaläther ist also bei niedriger Temperatur entstanden u. durch die Alkoholdämpfe mit fortgerissen worden. Bei 140° tritt eine Gasentwickelung ein, welche, Anfangs sehr schwach, bei 150—155° zunimmt und bis 180—185° andauert. Dieses Gas ist eine Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure:

Im Anfange	CO	25	Gegen das Ende	CO	10
	CO_2	75		CO_2	90

Die folgende Tabelle, welche die Mittelzahlen zweier Bestimmungen enthält, zeigt die Verhältnisse der Gase bei Temperaturen zwischen 145 und 180°:

	145°	162°	165°	173°	180°
Kohlenoxyd	27	17	16	17	10
Kohlensäure	73	83	84	83	90

Es wurden 3 gleiche Versuche ausgeführt, bei denen man die relativen Mengen Oxals. und Alkohol in dem Verhältnisse von 3, 2 und 1 Theil des letzteren zu einer constanten Menge der Säure nahm. In allen Fällen wurde Oxal- u. Ameisenäther erhalten; aber nur in den beiden letzteren trat Ameisenäther in beträchtlicheren Mengen auf: das Maximum Ameisenäther verhielt sich wie 2,7 und 2,8 zu 10 des Oxaläthers, welches Verhältniss etwas unter dem von Löwig gefundenen (1 : 3) steht. Die relativen Mengen des Oxal- und Ameisenäthers, welche bei der Destillation eines Gemenges von Oxalsäure und Alkohol entstehen, variiren also nach den relativen Mengen der zur Anwendung gebrachten Substanzen. Man erhält das Maximum von Ameisenäther, wenn man etwas mehr Oxalsäure nimmt, als zur Entstehung der Aethyloxalsäure nöthig ist. Der Versuch zeigt übrigens, dass die Bildung des Ameisenäthers zunimmt, wenn man vor der Destillation die Mischung bei 50—60° einige Tage stehen lässt, unter welchen Bedingungen sich das Maximum von Aethyloxals. bilden muss. Die Entstehung des Oxal- und Ameisenäthers durch Wechselwirkung von Oxalsäure und Alkohol scheint vollkommen beendigt zu sein, wenn die Gasentwickelung nachzulassen beginnt, d. i. bei 155°, denn von hier ab steigt die Temperatur rasch bis zum Siedepunkte des Oxaläthers.

Sorgfältig getrocknete Oxalsäure ätherificirt sich leicht in Berührung mit den verschiedenen primären Homologen des Aethylalkoholes (Propyl-, Butyl- und Amylalkohol), welche wie letzterer zur ersten Familie der Alkohole gehören. Das Gleiche gilt auch vom Allylalkohol, einem primären Alkohol der zweiten Familie; wie beim Aethylalkohol tritt auch hier neben dem entsprechenden Oxaläther immer Ameisenäther auf. Die Erscheinung ist besonders charakteristisch beim Butyl- und Amylalkohol. Wendet man diese letzteren in grossem Ueberschusse an, so entstehen fast ausschliesslich die Oxaläther. Ist aber die Säure im Ueberschusse und überlässt man die Mischung vor der Destillation eine Zeit lang der Digestion, so steigt das Quantum der Formiate nicht selten auf mehr als $^1/_3$ des Gewichtes der Oxalate.

Ein Gemenge von 44 Grm. wasserfreiem Amylalkohol und 90 Grm. getrockneter Oxalsäure, welches einem Aequivalente des ersteren für zwei Aequivalente der letzteren entspricht, wurde mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann $^1/_2$ Stde. lang auf 90—100° erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten, welche man trennte und untersuchte. Die obere Schicht war von Oxalsäure gesättigt und liess einen Theil derselben beim Abkühlen auskrystallisiren; sie gab bei der Destillation zuerst Spuren von Wasser und unverändertem Amylalkohol, zwischen 155 und 165° eine Flüssigkeit, welche grosse Mengen Ameisensäureamyläther enthielt und dann, nachdem die Temperatur rasch auf 260° gestiegen war, zwischen 260 und 265° fast ausschliesslich Oxalsäureamyläther. Die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt und ergab bei der Analyse 13 Grm. Ameisensäure und 38 Grm. Oxalsäureamyläther. Die Zersetzung der Amyloxalsäure scheint bei 155° zu beginnen u. bis 165—170° anzudauern; das dabei entweichende Gas besteht ausschliesslich aus Kohlensäure. Die Entstehung des Ameisensäureamyläthers durch Zersetzung der Amyloxalsäure erklärt sich leicht durch die Gleichung

$$C_4(H,C_{10}H_{11})O_8 = C_2O_4 + C_2(H,C_{10}H_{11})O_4.$$

Die untere Schicht ist ein Gemenge von Wasser, Oxalsäure und ein wenig Amyloxalsäure. Wenn man es destillirt, so verflüchtigt sich die Oxalsäure zum grossen Theile unzersetzt.

Die Vff. erhitzten im Wasserbade 100 Stunden lang ein Gemenge von 100 Gr. trockner Oxalsäure und 100 Grm. Oxalsäureamyläther, um Amyloxalsäure zu gewinnen. Beim Erkalten schied sich krystallisirte Oxalsäure ab, und die von dieser abtropfende Flüssigkeit wurde destillirt. Bei 130° begann die Entwickelung eines Gases, welches fast nur aus Kohlensäure bestand. Die Entwickelung nahm bis 150 und 155° zu und hörte bei 165° fast ganz auf.

Es wurde eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit gesammelt, aus welcher sich 72 Grm. Oxalsäureamyläther und 20 Grm. Ameisensäureamyläther abscheiden liessen; hieraus scheint die Entstehung einer gewissen Menge Amyloxalsäure hervorzugehen, welche bei der Destillation zerfallen ist. Butylalkohol giebt mit Oxalsäure ganz dieselben Erscheinungen. Nach einer Digestion von mehreren Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgender Erhitzung auf 90° scheiden sich 2 Schichten ab: die untere besteht aus Wasser, Oxalsäure und etwas Oxalsäurebutyläther, die obere liefert bei der Destillation unter 135° kleine Mengen Oxalsäurebutyläther. Zwischen 135 und 175° ging eine reichliche Menge einer Flüssigkeit über, welche bei der Rectification zum grössten Theile unter 100° destillirte, während bei den letzten Mengen der Siedep. auf 225° stieg. Letztere Fractionen bestanden fast ausschliesslich aus Oxalsäurebutyläther, und eine neue Destillation der ersten Fraction gab eine reichliche Menge einer zwischen 92 und 96° siedenden Flüssigkeit, welche fast nur Ameisensäurebutyläther, gemischt mit etwas Butylalkohol, war. Eine gleiche Untersuchung des Propylalkoholes hat vollkommen analoge Resultate gegeben.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass durch Wechselwirkung von Oxalsäure und primären Alkoholen der ersten Familie die entsprechenden Oxal- und Ameisenäther entstehen u. dass letztere namentlich dann reichlicher auftreten, wenn man die Oxalsäure im Ueberschusse nimmt. Versuche mit einem primären Alkohol der zweiten Familie, dem Allylalkohol, haben, wie erwähnt, dieselben Resultate ergeben. Man erhält gleichfalls ein Gemenge von Oxal- und Ameisensäureallyläther, und die Menge des letzteren hängt ebenfalls von der Menge der angewendeten Oxalsäure und der Dauer der Digestion ab. Benzylalkohol, ein primärer Alkohol der fünften Familie, ätherificirt die Oxals. gleichfalls vollkommen. Der hierbei entstehende Oxaläther ist neutral, fest und krystallisirbar, siedet bei sehr hoher Temperatur und zersetzt sich dabei theilweise. Wässeriges Ammoniak verwandelt ihn unter Regeneration von Benzylalkohol in Oxamid.

Man könnte sich fragen, ob die secundären Alkohole sich der Oxalsäure gegenüber ebenso wie die primären verhalten, ob z. B. der Isopropylalkohol ähnliche Producte geben würde als der gewöhnliche Propylalkohol. Der Versuch hat gezeigt, dass das Resultat ein ähnliches ist. Es entstehen zugleich Ameisensäure- und Oxalsäure-Isopropyläther. Allein wenn man für ein bestimmtes Gewicht trockner Oxalsäure gleiche Gewichte dieser beiden Alkohole anwendet, erhält man von dem Isopropyläther beträchtlich weniger als von dem normalen Propyläther.

Unterwirft man ein Gemenge von trockner Oxalsäure und Propyl- u. Isopropylalkohol, in welchem letzterer vorwaltet, der Destillation, so erhält man grosse Mengen von Oxalsäurepropyläther (Sdp. 209—211°), welcher nach der Verseifung eine zwischen 92 und 98° siedende Flüssigkeit liefert, welche alle Eigenschaften des Propylalkoholes zeigt. Die unterhalb 200° destillirende Fraction ist nur sehr unbedeutend und giebt bei der Verseifung sehr kleine Mengen einer unter 90° siedenden Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Isopropylalkoholes zeigt. Der Versuch zeigt also, dass die secundären Alkohole, wenigstens die der fetten Reihe, sich weniger leicht mit Oxalsäure ätherificiren als die primären.

Wenn man aus dem genannten Gemenge des oxals. Propyl- und Isopropyläthers durch Verseifung die entsprechenden Alkohole erzeugt, so erhält man ein an Propylalkohol reiches Gemenge, welches, von Neuem mit Oxalsäure ätherificirt, fast nur reinen Oxalsäurepropyläther liefert. Hieraus ergiebt sich eine einfache Trennungsmethode der beiden Alkohole, welche sonst nur auf sehr umständlichem Wege zu trennen sind.

Alles dies deutet darauf hin, dass die Aetherification der tertiären Alkohole durch Oxals. noch schwieriger von Statten gehen dürfte. Hierauf werden die Vff. bei einer nächsten Untersuchung zurückkommen. (C. r. **83**. 688.)

Kleine Mittheilungen.

Notizen über ungeformte Fermente im Säugethierorganismus, von P. GRÜTZNER. Die Speicheldrüsen des Hundes bilden nach Vf. kein sacharificirendes Ferment. Man erhält zwar bei längerer Digestion des gemischten Speichels oder des Glycerinauszuges der Drüsen mit Stärkekleister Zuckerreaction; solche Spuren eines diastatischen Fermentes finden sich indessen in fast allen Theilen des Körpers. Die Speicheldrüsen des Menschen und des Pflanzenfressers enthalten dagegen unzweifelhaft ein diastatisches Ferment; beim Kaninchen ist die Parotis weit reicher an Ferment, wie die Submaxillardrüse.

Die Bedeutung der Brunner'schen Drüsen des Darmes ist lange zweifelhaft gewesen. Vf. findet die Zellen derselben von denen der Pylorusdrüsen mikroskopisch nicht verschieden. In der That erhält man auch durch Extraction mit Glycerin oder Salzsäure von 0,1 p c pepsinhaltige Auszüge aus ihnen und zwar sind dieselben reicher an Pepsin, wenn die Zellen hell und gross, als wenn sie trüb aussehen. Ob das von den Brunner'schen Drüsen secernirte Ferment während des Lebens zur Wirkung gelangt, ist bei der alkalischen Reaction im Darme allerdings zweifelhaft. Diastatisches Ferment ist in den Brunner'schen Drüsen nicht nachweisbar.

Der Gehalt des Pankreas an diastatischem Ferment wechselt nach der Zeit, die seit der letzten Fütterung verstrichen ist. Er ist am geringsten 6 Stndn. nach der Nahrungsaufnahme, am grössten 14 Stndn. nach derselben. Der Gehalt an Ferment wurde durch die Einwirkung des Glycerinextractes (10 Grm. frisches Pankreas und 100 Grm. Glycerin) auf Stärkekleister festgestellt nach Analogie der Grünhagen'schen Methode zur Ermittelung des Pepsingehaltes. Der Stärkekleister befand sich auf Filtern und wurde mit derselben Menge Glycerinextract (0,3 Grm.) übergossen; die Quantität des in einer bestimmten Zeiteinheit gelieferten Filtrates lieferte den Maassstab für die Wirksamkeit des Extractes. Die ersten bei der Einwirkung des diastatischen Fermentes gelieferten Filtrate waren reich an Erythrodextrin (BRÜCKE's), arm an Zucker, die späteren enthielten mehr Zucker. Weitere Versuche führten zu dem allgemeinen Resultate, dass die Producte verschieden sind, je nach der Intensität der Fermentwirkung. Je kleiner die Menge des Fermentes u. je kürzer seine Wirkung, desto mehr prävalirt das Dextrin, im anderen Falle der Zucker. Dasselbe ergab sich für das Pepsin. Bei kleinen Fermentmengen, kurzer Einwirkung etc. bildet sich vorwiegend Syntonin, im anderen Falle Pepton. Kohlensaures Natron hemmt schon in einer Concentration von 0,5—1 p. c. die Pepsinwirkung. In beiden Fällen entstehen wiederum vorwiegend die Zwischenproducte Dextrin und Syntonin (Parapepton). Diese Beobachtungen, sowie zahlreiche ältere weisen darauf hin, dass die ungeformten Fermente während der Thätigkeit verbraucht, zerstört werden. Das fettspaltende Pankreasferment bot der Untersuchung grössere Schwierigkeiten. Zunächst zeigte es sich, dass dasselbe sehr vergänglicher Natur ist. Die Glycerinauszüge des Pankreas werden allmälig sauer und sowie dieses Stadium eintritt, ist die fettspaltende Wirkung aufgehoben. GR. verwendete daher später zur Extraction ein schwach alkalisches Glycerin. Die Drüse zeigte sich sechs Stunden nach reichlicher Fütterung am ärmsten an Fettferment, der Gehalt stieg bis zur 40. Stunde. Das fettspaltende Ferment wirkt nur in alkalischer oder neutraler Lösung. Auch die Speicheldrüsen geben weit wirksamere Extracte, wenn sie einige Zeit an der Luft gelegen haben, als wenn man sie ganz frisch verarbeitet. Analoge Beobachtungen liegen für das Pankreas von LIVERSIDGE (und HEIDENHAIN), für die Leber von v. WITTICH, EBSTEIN und MÜLLER, für das Labferment von HAMMARSTEN vor. (Pflüger's Arch. **12.** 285; Med. C.-Bl. **14.** 612.)

Affiniren von Gold und Silber, nach RÖSSLER. In der Frankfurter Gold- und Silber-Scheideanstalt wird das in schwefelsaurer Lösung erhaltene Silber durch Eisen statt durch Kupfer gefällt. Diesem Verfahren schienen entgegen zu stehen die Verluste durch Wasserstoffentwickelung, das Mitausfällen von Kupfer und die Verunreinigung des Silbers durch Phosphor, Silicium etc. im Eisen. Diese Uebelstände werden aber dadurch vermieden, dass man die schwefelsaure Silberlösung unter Zusatz von etwas Wasser auskrystallisiren lässt und die Krystalle von Silbersulphat durch Eisenabfälle reducirt, indem man die Krystalle mit Wasser verrührt und allmälig Eisen zugiebt, so dass jede Spur Silber ausgefällt wird, während Kupfer in Lösung bleibt. Die in dem Eisen enthaltenen Unreinigkeiten gehen beim Schmelzen des Silbers in die Schlacke, so dass dasselbe eher reiner wird, als früher bei Anwendung von Kupfer. Die Hauptvortheile dieser Methode sind: Ersparung an Säure, da die Mutterlauge von den Krystallen wieder in die Auflösekessel geht; Vermeidung des Ankaufs von Kupfer, welches sich als Vitriol schlechter verwerthet; Ersparung von Dampf, da sich die Lösung von selbst stark erhitzt. Das Gold, welches sonst durch Auskochen mit Schwefelsäure und Schmelzen mit saurem schwefelsauren Natron auf $^{998}/_{1000}$ meist gebracht wird, hält hier annähernd $^{1000}/_{1000}$, indem das Scheidegold in Königswasser gelöst, durch Eisenchlorür gefällt und im Gasofen geschmolzen wird. Die beim Lösen entwickelte schweflige Säure soll in mit Coakes gefüllten und mit Wasser gespeisten Canälen vor dem Schornsteine absorbirt werden.

Die meisten Blicksilbersorten enthalten $^1/_{1000}$ auf das Pfund Feinsilber Gold, ferner Wismuth, welches theils im Scheidesilber, theils in den Schlacken verloren geht. Die bei Herstellung von Höllenstein bleibenden Rückstände von der salpetersauren Lösung enthalten Platin und Palladium und scheinen sich diese Metalle in den meisten Blicksilbersorten zu finden. Das Silber von Com-

mern und Mechernich in der Eifel enthält z. B. 0,0058 p. c. Platin und 0,0053 p. c. Palladium. Desgleichen sind in den alten Münzen die Platinmetalle vertheilt. Platin und Palladium erfolgen, wenn man das Gold aus der Königswasserlösung durch Eisenchlorür fällt und die Chloridlauge durch Eisenabfälle reducirt. Die beiden Metalle scheiden sich mit etwas Kupfer dabei aus. Der schwere Schlamm wird, mit Eisenchlorid von Kupfer befreit, in Königswasser gelöst, nach Entfernung von noch etwas Gold das Platin mit Salmiak, Palladium durch Ammoniak und Salzsäure gefällt. Wird das schwarze Platin mit Soda und Kohle geschmolzen, so erfolgt eine Selennatrium enthaltende Schlacke, aus welcher jährlich mehrere Pfund Selen gewonnen werden. Beim Glühen von Palladiumniederschlägen bleibt Selenpalladium zurück; in Säuren unlöslich. (Ann. Chem. 180. 240.)

Die Redaction der „Berg- u. Hüttenm.-Ztg." bemerkt hierzu: Das Rössler'sche Verfahren der Silberfällung durch Eisen ist zur Lauthenthaler Hütte im Oberharze wie folgt ausgebildet: Auflösen der Silbergranalien in einem eisernen Kessel, Ueberschöpfen des Silbervitriols in einen nebenliegenden Kessel, Krystallisirenlassen desselben, Transport der Krystalle in eine tiefer liegende Pfanne, Ablassen der sich absondernden sauren Mutterlauge und Wiederverwendung derselben beim Lösen, Einschichten von Eisen (ausgestanzte feine Knopfbleche aus Iserlohn) in die Krystalle, wobei sich unter starkem Erhitzen metallisches Silber ausscheidet, Zusatz von etwas Kupfervitriol, um einen etwa vorhandenen Ueberschuss von Eisen zu entfernen (das dabei abgeschiedene Kupfer bleibt im Silber), Auslaugen, Pressen und Trocknen des Fällsilbers in einem bedeckten Kessel, starkes Glühen desselben zur Zerlegung basischer schwefelsaurer Salze, aus denen sich sonst beim Schmelzen ein Spratzen verursachende schweflige Säure entwickelt, dann Einschmelzen. — Behandlung des Goldes von mehreren Operationen in einem Bleikessel mit Wasserdampf, um unlösliche Sulphate in Lösung zu bringen, dann wiederholtes Auskochen mit concentrirter Schwefelsäure bis zu zu einem gewissen Goldgehalte des Rückstandes, Lösen des letzteren in Königswasser in einem Porcellankruge, Fällen des Goldes durch Eisenvitriol und Einschmelzen mit Borax, welches Verfahren ein feineres Gold liefert, als das Schmelzen mit saurem schwefels. Natron (Freiberg) oder das Zusammenschmelzen des Fällgoldes mit der $2^1/_2$fachen Menge Silber und nochmaliges Behandeln mit conc. Schwefelsäure (Hamburg). (B.- u. Hüttenm.-Z. 35. 332.)

Ueber das Schicksal der Salicylsäure im thierischen Organismus, von R. Fleischer. Bei der Discussion über das Schicksal der Salicylsäure im thierischen Organismus haben sich vornehmlich drei verschiedene Ansichten geltend gemacht:

1. Die innerlich genommene wird an die Salze des Blutes gebunden und als salicylsaures Salz wieder aus dem Organismus ausgeschieden. 2. Feser und Friedberger nehmen an, dass die Salicylsäure sich im Blute mit den Albuminaten verbinde und erst kurz vor der Ausscheidung nach der Zersetzung der Albuminate an die Blutsalze gebunden wird. Motivirt wird diese Hypothese durch den Hinweis, dass man aus dem Blute von Thieren, die mit Salicylsäure behandelt waren, beim Ausschütteln mit Aether im Rückstande niemals eine Salicylsäurereaction erhalte, während bei etwaiger Gegenwart salicylsaurer Salze im Blute (die nach der Annahme genannter Autoren zum kleinen Theile löslich in Aether sind) dieselbe eintreten müsse. Aus dem negativen Resultate schlossen sie, dass alle Salicylsäure an Albuminate gebunden sei. 3, Binz schliesst sich der ersten Ansicht an, glaubt aber, dass die in den Geweben frei werdende Kohlensäure im Stande sei, wieder Säure im Blute frei zu machen. Beim Schütteln von 1 p. c. Lösung neutralen salicylsauren Natrons erhielt er keinen wägbaren Aetherrückstand. Nach Einleiten reiner Kohlensäure gelang es ihm, aus derselben Lösung den 7. bis 10. Theil der Salicylsäure zu entbinden u in den Aether überzuführen.

Nach des Vf's. Untersuchungen scheinen die letzten beiden Hypothesen doch noch der sicheren Begründung zu entbehren. Was die Feser-Friedberger'sche Hypothese betrifft, so hat allerdings auch er aus dem Blute mit Salicylsäure behandelter Thiere niemals Salicylsäure resp. salicylsaures Natron ausschütteln können. Der Grund dafür liegt wohl hauptsächlich darin, dass das reine neutrale salicylsaure Natron so zu sagen unlöslich in Aether ist. Beim Schütteln einer Lösung von salicylsaurem Natron mit Aether erhält man keinen sichtbaren Rückstand, wohl aber schwache Salicylsäurereaction. Dieselbe rührt wahrscheinlich daher, dass der meist a priori schwach saure Aether (oder neutraler Aether durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft beim Schütteln leicht sauer werdend) Spuren von Salicylsäure aus dem unlöslichen Salz frei macht. Beim Schütteln mit alkalischem Blute wird die Säure des Aethers neutralisirt und so erklärt sich das negative Resultat. Gegen Salicylsäurealbuminatverbindungen spricht auch der Umstand, dass es dem Verf. gelang, aus Hühnereiweiss, welches mit einer bestimmten Quantität Salicylsäure versetzt und längere Zeit bei Blutwärme digerirt worden war, nach vollständiger Entfernung der Albuminate durch Coagulation (ein Mal durch vorsichtiges Erwärmen — das andere Mal durch Alkohol) und Filtration dieselbe Quantität Salicylsäure mittels der Titrir- und colorimetrischen Methode wieder nachzuweisen. Auf der anderen Seite wurden die auf gleiche Weise aus dem Blute mit Salicylsäure behandelter Thiere getrennten Blutalbuminate mit starken Säuren behandelt, mit Kali gekocht (wodurch die Salicylsäure nicht zersetzt wird) und wieder mit Säuren behandelt. Ebensowenig wie beim Sublimiren gelang es, Spuren von Salicylsäure zu gewinnen. Dagegen konnte man in dem Filtrate aus dem Blute stets Salicylsäurereaction nachweisen.

So interessant fernerhin die Versuche von Binz sind, so können die Consequenzen vorerst noch

Kohlensäure gar kein Gewicht gelegt und allein letzterer das Vermögen zugeschrieben, Säure auszutreiben. Dass Kohlensäure aus dem Salze Säure frei macht, ist unzweifelhaft, aber sie thut es nur bei Gegenwart von Aether, während sie ohne diesen wirkungslos bleibt. Lässt man nach dem Einleiten von Kohlensäure die betreffende 1 procent. Lösung von salicylsaurem Natron an der Luft stehen und schüttelt dann erst mit Aether, so bekommt man keine Salicylsäurekrystalle im Rückstande. Ebensowenig erhält man nach längerem Einleiten von Kohlensäure (ohne Aether) beim vorsichtigen Abdunsten im Rückstande Salicylsäure. In einer Lösung von salicylsaurem Natron in Alkohol tritt beim Einleiten von Kohlensäure ebenfalls keine Entbindung von Säure ein. Bringt man aber nach Einleiten der Kohlensäure sofort Aether zu einer wässerigen Lösung, so gelingt es stets, wie Binz mittheilte, reichliche Salicylsäurekrystalle im Aetherrückstande zu erhalten. In gleicher Weise wie Kohlensäure wirkt Essigsäure, welche für sich Salicylsäure nicht auszutreiben vermag, während essigsäurehaltiger Aether (wie bekannt) dies thut. Dagegen treibt Salicylsäure an sich Essigsäure aus ihren Salzen aus.

Nach den Untersuchungen des Vf's., welcher sich ganz der ersten Ansicht anschliesst, ist im Blute niemals freie Salicylsäure nachweisbar, vielmehr wird dieselbe an die Blutsalze gebunden, indem sie wohl sich einerseits an die Stelle der Kohlensäure der kohlensauren Salze setzt, andererseits das neutrale phosphorsaure Natron des Blutes verändert. Die Salicylsäure ist nämlich (nach des Vf's. Untersuchungen) im Stande, analog der Hippur- u. Benzoësäure, dem neutralen phosphorsauren Salz Natron zu entziehen. Es entsteht so saures phosphorsaures Natron und salicylsaures Natron. Bei Ueberschuss von Salicylsäure wird wahrscheinlich das gesammte neutrale phospors. Natron in saures zerlegt. Umgekehrt findet bei allmäliger Concentration einer Lösung von saurem phosphorsauren Natron und salicyls. Natron eine Rückbildung von neutralem phosphors. Natron und Salicylsäure Statt. Dies Verhalten ist um so interessanter, da Phosphorsäure Salicylsäure aus ihren Salzen mit Leichtigkeit austreibt. (Med. C.-Bl. 14. 628.)

Technische Notizen.

Ueber die Raffination des Rohpetroleums, von Ad. Ott. (Schluss aus vorig. Nr.) — Tritt der Zeitpunkt ein, wo bei der Destillation das Oel eine Dichte von 65 bis 59° B. zeigt, so fängt man es wiederum in einem besonderen Behälter auf, und zwar bis das Aräometer auf 38° B. einsinkt, oder bis die Farbe gelb wird. Dieser zweite Theil bildet das eigentliche Lampenöl (Kerosin, Petrosolaröl), welches in der Folge einer Behandlung mit Vitriolöl und kaustischer Soda unterworfen wird. Man gewinnt hiervon ca. 55 p. c. vom rohen Oele, somit etwas mehr als die Hälfte. Ist das Leuchtöl abgeschieden, so lässt man den Strom nach den Paraffinöl-Gefässen fliessen, und zwar bis nichts als Coaks im Apparate zurückbleibt. Diese letzten Oele zeigen eine Schwere von 38 bis 25° B. und betragen 19½ p. c Man gewinnt Paraffin aus ihnen, indem man sie der Abkühlung unterwirft. Was herauskrystallisirt, wird behufs der Entfernung öliger Bestandtheile einem hydraulischen Drucke unterworfen, wiederholt in Naphta gelöst, auskrystallisirt und gepresst. Das Endproduct bildet das Paraffin. Die hierbei abfallenden Oele dienen, nachdem sie mit Schwefelsäure und Alkalien behandelt worden sind, als Schmieröle.*

Coaks, Gas (Rhigolen, Cymogen) und was sonst verloren geht, betragen ca. 10 p. c.

Der eben beschriebene Process ist jedoch nicht der ausschliesslich angewendete. Bei Anwendung sehr grosser, namentlich hoher Destillationsapparate und bei langsamer Destillation spalten sich nämlich die schwereren Oele in leichtere (Leuchtöle), so dass man keine Paraffinöle abzudestilliren braucht. Man nennt dies „the cracking of the oils." Die Destillation wird in diesem Falle unterbrochen, wenn noch ein 5—10 p. c. vom Rohöle betragender Rückstand im Apparate vorhanden ist. Man gewinnt somit nur 1. rohe Naphta, 2. Leuchtöl und 3. einen Rückstand. Die rohe Naphta wird an kleinere Raffinerien verkauft, oder die Oelquellen-Besitzer giessen sie in die Bohrlöcher, wie man behauptet, um dieselben zu reinigen, allein in der That nur, um sie im rohen Oele zu einem höheren Preise wieder an den Fabrikanten zu verkaufen. Der Rückstand kann auf verschiedene Weise verwerthet werden; man kann ihn entweder einer Spaltung, wie der oben beschriebenen, unterwerfen, oder man kann (durch Destillation) Paraffin und Schmieröle daraus gewinnen.

Was nun die Reinigung derjenigen Portion, welche als Beleuchtungsmaterial dienen soll, betrifft, so wird dieselbe mit 2 p. c. dem Volum nach Schwefelsäure vermischt und dann tüchtig agitirt. Durch Stehenlassen scheidet sich ein theeriges Sediment ab, welches entfernt wird. Darauf

---

*Das unter dem Namen Vulkanöl in grossen Mengen importirte Maschinen-Schmieröl ist dagegen kein destillirtes Oel, sondern einfach eine specifisch schwere Sorte von durch Kohle entfärbtem Petroleum, wie es aus der Erde hervorquillt, aus welchem einfach die Naphta abgeblasen worden ist. Zuweilen ist es mit einigen Procenten thierischer oder pflanzlicher Fette vermischt.

wird das inzwischen klarer gewordene und von seinem ihm vorher anhaftenden üblen Geruche befreite Oel zuerst mit Wasser und dann mit kaustischer Soda oder mit Ammoniak nochmals agitirt, damit die letzten Spuren von Säure entfernt werden. Diese Behandlung lässt das Oel „sweet", wie man sagt.

Folgende Tabelle ist von KLEINSCHMIDT in St. Louis mitgetheilt worden.

Oele destillirt

unter 37,7°C. = 0,60 spec. Gew. = 90—97°B. = Rhigolin.
bei 76,6°C. = 0,63—0,61 spec. Gew. = 80—90°B. = Gasolin,
bei 137°C. = 0,67—0,63 „ „ = 70—80°B. = Naphta,
bei 148°C. = 0,73—0,67 „ „ = 60—70°B. = Benzin,
bei 183—219°C. = 0,78—0,82 spec. G. = 40—60°B. = Kerosin.

Ueber diesen Temperaturgraden gehen Paraffin und Leuchtgas über.

Im „Scientific American" vom 18. Mai 1872 ist nachstehende Tabelle mitgetheilt.

	Spec. Gew.	B.	Siedep.
Rhigolin	0,625	—	18°C.
Gasolin	0,665	85°	49
A. Naphta	0,706	70	82
B. „	0,724	67	104
C. „	0,742	65	150
Kerosinöl (Lampenöl)	0,804	45	176
Mineral Sperm Oil	0,847	36	218
Schmieröl	0,883	29	300
Paraffin	0,848 (?)		

Da die rohe Naphta um $^1/_6$ bis $^1/_5$ billiger ist als das Lampenöl, und unter den Destillateuren eine grosse Concurrenz besteht, so ist es erklärlich, dass sie leicht verleitet werden, Naphta mit in das Leuchtöl fliessen zu lassen; d. h. sie ändern die Richtung des Stromes von der Kühlschlange schon, wenn das Aräometer 65 bis 63° B. zeigt, anstatt damit zu warten, bis es auf 58° B. einsinkt. Hierin besteht der Grund, warum das meiste Lampenöl gefährlich ist. Sollte sich die Nachricht bestätigen, dass man in Amerika begonnen hat, die Naphta im Grossen zur Gasbereitung zu verwenden, wodurch dieses Nepenproduct ein gesuchter Artikel werden würde, so wäre dies für Diejenigen, welche auf das Petroleum als Beleuchtungsmaterial angewiesen sind, sehr erfreulich.

Es kommen seit einiger Zeit verschiedene Petroleumdestillate unter allerlei Namen, wie Liquid Gas, Petrolin, Auroraöl, Safety oil etc. in den Handel, welche, da sie ausschliesslich aus Gemengen von Naphta und Benzin bestehen, in hohem Grade gefährlich sind und schon zahlreiche Unglücksfälle hervorgerufen haben. Die Verkäufer dieser Producte bedienen sich verschiedener Mittel, um darzuthun, dass ihr Oel nicht explodirbar sei. Gewöhnlich schrauben sie das Dochtrohr der Lampe ab und zeigen, dass bei Annäherung einer Flamme die Oeldämpfe ruhig brennen, oder sie giessen das „Sicherheitsöl" in eine Schale und entzünden es mit gleichem Erfolge. Die Petroleumdestillate sind nun für sich nicht explodirbar, und auch ihre Dämpfe explodiren nicht in allen Fällen, wenn mit Luft gemischt. Wenn z. B. Luft mit Gasolin und Benzin saturirt wird, wie in den Luftgasmaschinen, so wird das Gemisch brennen, wie gewöhnliches Leuchtgas. Ein explodirbares Gemisch entsteht nach CHANDLER nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen Luft und Dampf. Gleiche Volumina beider explodiren nicht; 3 Thle. Luft und 1 Thl. Dampf verpuffen bei Entzündung in einem Gefässe kräftig. 5 Thle. Luft und 1 Thl. Dampf geben einen lauten Knall; am heftigsten aber ist die Explosion eines Gemisches von 8 bis 9 Thln. Luft und 1 Thl. Dampf. Es ist also für den Verkäufer sehr leicht, die Entstehung eines explodirbaren Gemisches zu vermeiden. Es ist absolut unmöglich, Gasolin, Naphta oder Benzin durch irgend einen Zusatz ungefährlich zu machen; auch ist kein Oel gefahrlos, das bei gewöhnlicher Lufttemperatur entzündet werden kann.

Keine der sog. „Sicherheitslampen", wie sie in letzter Zeit in den Handel gekommen sind, ist gefahrlos, wenn sie mit Naphta oder Benzin gefüllt wird. Bei Verwendung guten Leuchtöles ist dagegen jede Lampe gefahrlos. Verf. giebt in seiner Schrift einige Abbildungen von Lampen und Oefen, welche zur Speisung mit jenen leichten Petroleumdestillaten bestimmt sind, und welche man jetzt, da in mehreren Staaten der Nordamerikan. Union ihr Gebrauch, resp. die Verwendung von Naphta oder Benzin als Lampenöl untersagt ist, in Europa einzubürgern sucht. Alle diese Apparate sind mit einem Reservoire zur Aufnahme des Oeles und entsprechenden Oeffnungen versehen, durch welche es verdampft. Die Lampen weichen von denjenigen gewöhnlicher Construction auch darin ab, dass sie weder Dochtrohr noch Docht enthalten. (Aus: AD. OTT, Das Petroleum, seine Entdeckung, Ausbeutung und Verwerthung in den Ver. Staaten etc.; durch Ind.-Bl. 13. 107.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 46. **Chemisches** 15. November 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

S. Th. Stein, Die *Photographie der Töne.* (Pogg. Ann. **159.** 142.)

V. Hemilian, D. Mendelejeff und **S. Bogusky,** Ueber die *Zusammendrückung von Gasen bei geringen Drucken.* Diese Experimente führen zu dem Schlusse, dass, bei einer Druckänderung von 2200 Mmtr. bis 20 Mmtr., für die Luft, CO_2 und SO_2 sowohl positive wie negative, für den Wasserstoff dagegen nur positive Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze existiren. Es wurden negative Abweichungen, d. h. eine grössere Zusammendrückung, als dem Gesetze von Mariotte entspräche, für die Luft, CO_2 u SO_2 unter Drucken über 1 Atm. und positive für die Luft zwischen 20 und 650 Mmtr., für CO_2 zwischen 20 und 180 Mmtr. und für SO_2 von 20 bis 60 Mmtr. beobachtet. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1312.)

Th. Wand, Beiträge zur *Elektrodynamik.* (Pogg. Ann. **159.** 94.)

W. Siemens, Ueber die *Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit des Selens von Wärme und Licht.* (Pogg. Ann. **159.** 117.)

H. Herwig, Ueber den *Durchgang starker Inductionsströme durch Flüssigkeiten.* (Pogg. Ann. **159.** 61.)

E. Mach, Ueber die *Momentanbeleuchtung bei Beobachtung der Lichtwellenschlieren.* (Pogg. Ann. **159.** 330.)

3. Anorganische Chemie.

O. Pettersson und **G. Ekman,** Ueber das *Atomgewicht des Selens.* Dasselbe wurde gleich 79,08 gefunden. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1210.)

V. Urbain, Ueber die *Dissociation des zweifach-kohlens. Natriums* bei 100°. Antwort auf die Note von Gautier S. 643. (C. r. **83.** 543.)

Lecoq de Boisbaudran, *Chemische Reactionen des Galliums.* Reine Galliumlösung wird, mit essigsaurem Ammoniak versetzt, durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt; wenn sie aber zinkhaltig ist, so ist das gefällte Schwefelzink galliumhaltig. Ist der Zinkgehalt nicht so bedeutend, um gleich bei der ersten Fällung alles Gallium mit niederzureissen, so fügt man den Schwefelwasserstoff in kleineren Portionen zu, bis ein Niederschlag entsteht, welcher im Spektroskop nicht mehr die Linie $Ga\alpha$ 417,0 zeigt. Es bleiben dann in der Lösung nur noch Spuren von Gallium. Wenn man so verfährt, so scheint der Gehalt der einzelnen Niederschläge Anfangs nahezu constant zu sein oder doch nur langsam abzunehmen, während er zuletzt sehr rasch sinkt: es scheint demnach dieser Gehalt nicht ausschliesslich eine Function des Galliumgehaltes der Flüssigkeit zu sein. Vielleicht deutet dies auf eine Verbindung oder auf eine Flächenanziehung beider Substanzen hin, ähnlich der eines Beizmittels auf den Farbstoff. Bekanntlich werden schwach saure Zinklösungen durch Schwefelwasserstoff noch gefällt, und das Ende dieser Reaction wird durch die Menge der frei werdenden Säure bestimmt. Führt man den Versuch mit Chlorzinklösung, welche Gallium enthält, aus, so findet sich im Niederschlage eine ziemliche Menge des letzteren. Wie Vf.

bereits früher (1875. 658) angegeben, wird eine ammoniakalische Lösung von Gallium- und Zinksalzen durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels bleibt das Gallium ungelöst, wenigstens so lange das Zink nicht in so kleiner Menge vorhanden ist, dass es selbst gelöst wird. (Vf. bemerkt, dass das Schwefelzink ziemlich löslich in Schwefelammonium ist. Als er eine Chlorzinklösung mit einem grossen Ueberschusse von gelbem Schwefelammonium versetzte, so konnte er in einem Liter des klaren Filtrates 0,754 Grm. Schwefelzink nachweisen. Wahrscheinlich ist dies noch nicht einmal die äusserste Grenze der Löslichkeit.) Anders verhält sich das Gallium in reiner Lösung. Die ammoniakalische Lösung wird dann durch Schwefelammonium nicht getrübt. Fractionirt man eine neutrale oder schwach saure Lösung von Chlorzink und Chlorgallium durch Schwefelammonium, welches freies Ammoniak enthält, so concentrirt sich das Gallium in den ersten Niederschlägen. Bei ammoniakalischer Lösung von Zink und Gallium dagegen sammelt sich bei gleicher Behandlung das Gallium in den letzten Niederschlägen an. (C. r. **83**. 663.)

4. Organische Chemie.

O. Wallach und **Hansen**, *Synthese chloralidähnlicher Körper.* Die in Bezug auf die Synthese des Chloralids aus Trichlormilchsäure und Chloral von Wallach (1869. 420) gemachten Beobachtungen machten es interessant, festzustellen, in welchem Umfange es möglich sei, chloralidähnliche Körper synthetisch darzustellen. Die Vff. haben daher durch Erhitzen von Chloral mit den entsprechenden Oxysäuren weitere Versuche angestellt und folgende Körper gewonnen: *das Chloralid der Mandelsäure, der Weinsäure u. der Aepfelsäure.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1214.)

O. Wallach und **J. Reincke** haben Untersuchungen über die Darstellung der entsprechenden *Bromalide* ausgeführt. Diese Verbindungen können in ganz analoger Weise dargestellt werden wie die Chloralide. Das eigentliche Bromalid kann durch directe Synthese aus Tribrommilchsäure und Bromal oder auch durch Erhitzen von Bromal mit rauchender Schwefelsäure gewonnen werden. — Endlich wurden das Butylchloral und andere Aldehyde auf ihre Fähigkeit, Chloralide zu bilden, untersucht. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1215.)

G. Ledderhose, Ueber *salzsaures Glykosamin.* Durch Kochen einer Hummerschaale mit conc. Salzsäure erhielt Vf. bereits früher nach dem Erkalten der verdunsteten Lösung eigenthümliche Krystalle. Er hat diese Versuche weiter fortgesetzt, indem er gereinigtes Chitin ungefähr $^1/_2$ Stunde lang mit conc. Salzsäure kochte und die schwarzbraune Flüssigkeit eindampfte. Dabei wurden eine grosse Menge glänzender Krystalle erhalten, welche mit schwarzen amorphen Massen vermischt waren. Durch Abpressen des Rückstandes, wiederholtes Umkrystallisiren und Entfernen der amorphen Massen mit absolutem Alkohol gelang es, die Krystalle vollkommen rein darzustellen. Eine andere Portion Chitin wurde wie eben beschrieben unter Zusatz von Zinn behandelt, welches nachher mit Schwefelwasserstoff wieder entfernt wurde. Die Flüssigkeit färbte sich bei dieser Behandlung nur wenig gelbbraun und die amorphen Massen wurden vollkommen vermieden. Dem Gewichte nach betragen die Krystalle ungefähr 40 p. c. des verarbeiteten Chitins. Die Analyse ergab Werthe, welche mit der Zusammensetzung eines Kohlehydrates übereinstimmen, in dem eine Hydroxylgruppe durch die Gruppe NH_2 ersetzt ist unter Anlagerung von einem Mol. Salzsäure, und man kann den Körper wohl am besten als salzs. Glykosamin bezeichnen: $C_6H_{11}O_4.NH_2 + HCl$. Die Krystalle sind farblos, glänzend und von deutlich süssem Geschmack. Sie sind leicht in Wasser löslich, sehr wenig in Alkohol, ihre Lösung reagirt sauer. Die wässerige Lösung färbt sich auch bei mässiger Wärme bei Anwesenheit von Alkalien intensiv braungelb und beim Eindampfen bleiben harzige Massen zurück. Unter Zusatz von wenig verdünnter Salzs. kann sie ohne Farbenveränderung eingedampft werden. Das salzsaure Glykosamin giebt mit Natronlauge und einigen Tropfen schwefelsauren Kupfers eine schön dunkelblaue Lösung, beim gelinden Erwärmen wird reichlich Kupferoxydul ausgeschieden; salpetersaures Silber wird beim Erwärmen gleichfalls reducirt. Die Lösung in Natronlauge nimmt beim Erwärmen zuerst eine gelbe, dann grüne, endlich braune Färbung an. Nach einer vorläufigen Bestimmung beträgt das specifische Drehungsvermögen des Körpers $(\alpha)_D = 70{,}6$; mit Hefe scheint er direct einer Gährung fähig zu sein. Die Darstellung des reinen Glykosamins ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil sich die Lösung desselben beim Eindampfen unter Braunfärbung zersetzt. Dieselbe reagirt alkalisch und besitzt basische Eigenschaften. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1200.)

O. Wallach und **Fr. Oppenheim**, Ueber *Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Säureamide.* Auf Diäthyloxamid wirkt PBr_5 in der Kälte nicht, wohl aber bei schwachem Erwärmen ein. Es entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Die so gebildeten Krystalle zersetzen sich heftig mit Wasser und regeneriren mit Ammoniak Diäthyloxamid: sie repräsentiren also die Zwischenproducte, welche bei der Reaction zwischen PCl_5 und Diäthyloxamid nicht isolirt werden konnten und welche hier durch Vertretung von O gegen Brom entstanden und als

$$\begin{array}{c} \mathrm{CBr_2NHC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CBr_2NHC_2H_5} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \mathrm{CBrNC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CBrNC_2H_5} \end{array}$$

aufzufassen sind. Beim Erhitzen dieser Bromproducte spaltet sich BrH ab und es entsteht eine braunschwarze, in Wasser lösliche Masse, aus der mit Alkali eine Base in Freiheit gesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann: das *Bromoxaläthylin*. Diese Base ist fest und schwer destillirbar. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1213.)

V. Merz, Nachträgliches zu seiner früheren Mittheilung über die *Einwirkung aromatischer Substanzen auf überschüssiges Chlorjod*. S. 612. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1228.)

P. T. Austen, Kurze allgemeine Einleitung zu den *aromatischen Nitroverbindungen*. (Leipzig und Heidelberg 1876.)

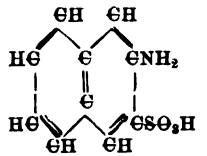
O. Wallach und **H. Lee**, Ueber die *Reactionsfähigkeit der Säureimidchloride*. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzanilidchlorid, $C_6H_5CClNC_6H_5$, entsteht unter Salzsäureentwickelung ein in sehr schön rein schwefelgelben, schon unter 100° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper, welcher geschwefeltes Benzanilid, $C_6H_5CSNHC_6H_5$, zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1216.)

Kingzett, Ueber die *Oxydation ätherischer Oele*. 4. Abhandl. Forts. u. Schluss v. S. 116. (Chem. N. **34**. 127. 135.)

P. T. Cléve, Ueber die *Nitro- und Amidonaphtalinsulphosäure* und deren Derivate. 2. Thl. (vgl. S. 116.) *Naphthionsäure*, $C_{10}H_6NH_2.SO_3H$. Piria hat dieselbe im J. 1851 durch Einwirkung von zweifach schwefligs. Ammonium auf Nitronaphtalin erhalten und Schmidt u. Schaal gewannen sie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylamin (1874. 645). Vf. hat sie ebenfalls aus Naphtylamin gewonnen; er erkannte, dass das auf diese Weise dargestellte Product identisch mit der Naphthionsäure von Piria ist. Ihre Salze haben dieselbe intensive Fluorescenz und das Natriumsalz enthält $4H_2O$, von denen $3^1/_2$ sich mit Leichtigkeit entwickeln. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser oder Alkohol vertheilte Naphthionsäure erhält man *Diazonaphthionsäure*, $C_{10}H_6\begin{cases} N \\ SO_3 \end{cases}\rangle N$. Diese bildet ein mikrokrystallinisches Pulver von gelblicher Farbe, welches beim Erhitzen oder durch Schlag detonirt. Mit Wasser erhitzt zersetzt sie sich unter Entwickelung von Stickstoff. Wenn man das mit salpetriger Säure gesättigte Gemenge von Naphthionsäure und Wasser erhitzt, erhält man gelbe Krystalle von *Dinitronaphtol*, $C_{10}H_5(NO)_2OH$, das ohne Zweifel durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oxynaphtalinsulphosäure entsteht, welche sich ihrerseits durch die Zersetzung der Diazonaphthionsäure bildet. Der Schmelzpunkt des Dinitronaphtols wurde bei 130° gefunden, während er nach Darmstaedter u. Wichelhaus bei 138° liegt. Die α-Oxynaphtalinsulphosäure giebt Dinitronaphtol durch Einwirkung von Salpetersäure, woraus man schliessen kann, dass diese Säure sich durch Zersetzung der Diazonaphthionsäure durch Wasser bildet. Obgleich Vf. diese Säure aus einer grossen Menge von Diazonaphthionsäuren gewonnen hat, konnte er sie doch nur unrein und stark gefärbt erhalten. Er versuchte sie mit kaustischem Kali zu schmelzen, um daraus Diazonaphtalin zu erhalten. Die geschmolzene Masse wurde in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Aether geschüttelt, welcher eine sehr kleine Menge einer braunen Substanz aufnahm. Dieselbe wurde durch Destillation im Kohlensäurestrome gereinigt u. gab eine kleine Menge eines krystallinischen, bei 75° schmelzenden Productes, welches 76,57 C und 5,68 H enthielt, während die Formel $C_{10}H_6(OH)_2$ 75,0 C und 5,0 H verlangt. Der analysirte Körper war trotzdem nicht rein; durch Abkühlung seiner wässerigen Lösung erhielt man kleine flache Prismen, welche dem α-Naphtol ähnelten und bei 83° schmolzen. Diese Aehnlichkeit ist so gross, dass Vf. nicht an der Identität zweifelt; die Krystalle besitzen denselben Geruch und verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen. Es folgt hieraus, dass die Diazonaphthionsäure nicht zu einem Dioxynaphtalin führt.

Dichlornaphtalin als Derivat der Naphthionsäure. Um dasselbe zu erhalten, wurde Diazonaphthionsäure mit Chlorwasserstoff erhitzt, wodurch eine stark gefärbte Lösung von Chlornaphtalinsulphosäure entstand. Man sättigte mit Kali und erhielt so ein rothes Pulver, welches das Kalisalz der gefärbten Säure ist. Durch Einwirkung von PCl_5 erhielt man das Chlorür $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, welches man mit einem Ueberschusse von PCl_5 mischte und in einer Retorte stark erhitzte. Es destillirte zuerst ein Gemenge von Oxychlorüren des Phosphors und des Schwefels und *Dichlornaphtalin*. Hierauf schüttete man das Destillat in Wasser. Nach einiger Zeit trennte sich das Dichlornaphtalin in Form einer dicken Masse, welche man durch wiederholte Destillation aus Alkohol reinigte. Dieser Körper krystallisirt in vollkommen farblosen Prismen und Nadeln, welche bei 67,5° schmelzen. Er ist daher identisch mit demjenigen, welche Faust und Saame erhielten und als β-Dichlornaphtalin bezeichneten. Dasselbe β-Dichlornaphtalin wurde in dem Laboratorium von Upsala auch noch von Atterberg durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Nitronaphtol, $C_{10}H_6(NO_2)OH$, (Schmelzp. 164°) erhalten. Es ist hierdurch nachgewiesen, dass die Naphthionsäure der-

selben Reihe angehört wie das α-Nitronaphtol, welches nach Liebermann und Dittler die Radicale NO_2 und OH in der Stellung α und in demselben Benzolkerne enthält.



Die Naphthionsäure hat daher nebenstehende Structur.

Die folgenden Derivate besitzen unzweifelhaft eine analoge Structur:

β-Dichlornaphtalin (Schmelzp. 68°)	$C_{10}H_6Cl_2$
Nitrochlornaphtalin (85°)	$C_{10}H_6NO_2Cl$
Hydronaphtochinon (176)	$C_{10}H_6(OH)_2$
Naphtochinon (125)	$C_{10}H_6O_2$
Naphtoësäure	$C_{10}H_6(CO_2H)_2$
Naphtoëanhydrid (266°)	$C_{10}H_6.C_2O_5$
α-Naphtalinsulphosäure (101°)	$C_{10}H_6SO_3H.OH$
α-Carbonaphtalinsäure (185—186°)	$C_{10}H_6OH.CO_2H$
Naphthionsäure	$C_{10}H_6NH_2SO_3H$
α-Nitronaphtol (164°)	$C_{10}H_6NO_2OH$
α-Nitrosonaphtol (175—185°)	$C_{10}H_6NO.OH$
α-Amidonaphtol	$C_{10}H_6NH_2OH$
α-Nitronaphtylamin (191°)	$C_{10}H_6NO_2NH_2$
Diamidonaphtalin	$C_{10}H_6(NH_2)_2$
Nitracetonaphtalid und seine Derivate	$C_{10}H_6NO_2NHC_2H_3O$.

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 241.)

Osw. Miller, Ueber ein *isomeres Dibromanthracen*. Bis jetzt sind keine isomeren Haloidsubstitute des Anthracens und Anthrachinons erhalten worden, und da dieselben, wie es dem Verf. scheint, einige Anknüpfungspunkte für die Theorie der Anthracen- und Anthrachinonabkömmlinge bieten können, so unternahm er eine Untersuchung in dieser Richtung. Wird Dibromanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 150° acht Stunden lang erhitzt, so bildet sich durch Reduction ein isomeres Dibromanthracen. Aus dem Reactionsproducte wird es durch Benzol ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Geht die Temperatur über 150°, so bildet sich neben Anthracen eine andere bromhaltige Substanz, die sich wahrscheinlich als Monobromanthracen erweisen wird. Das neue Dibromanthracen krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, goldgelben, parallelogrammförmigen Tafeln, die bei 190 bis 192° schmelzen. Es löst sich schwer in Benzol und Alkohol, jedoch leichter als sein Isomeres. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit, aus der Wasser unverändertes Dibromanthracen fällt. Beim Oxydiren geht es in das Dibromanthrachinon über. Diese Arbeit wird fortgesetzt. (Ann. Chem. **182**. 366.)

C. Liebermann und **Topf**, Ueber *Anthranol*. Durch gemässigte Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Purpuroxanthin erhielt Rosenstiehl ein wieder zu Purpuroxanthin oxydirbares Reductionsproduct von der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$, bei energischerer Einwirkung aber Anthracen nebst deren beiden Hydrüren (1874. 692). In ähnlicher Weise erhielten die Verff. durch energische Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, reines Anthracendihydrür, $C_{14}H_{12}$; bei gemässigter Einwirkung aber wurde ein Zwischenproduct, $C_{14}H_{10}O$, erhalten, welches die Verff. Anthranol nennen. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_2 + 2H_2 = C_{14}H_{10}O + H_2O.$$

Das Anthranol giebt mit Essigsäureanhydrid ein Monacetylderivat und deshalb muss ihm die Constitutionsformel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(OH)\\|\\CH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ zukommen. Mit Zinkstaub geglüht geht es glatt in Anthracen über. Mit Salpeter- oder Chromsäure in Eisessig giebt es reines Anthrachinon, mit rauchender Salpetersäure erhält man bei guter Kühlung ein in Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. Alkalische Flüssigkeiten lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe. Die Lösung ist wegen der leichten Oxydirbarkeit des Anthranols in alkalischen Flüssigkeiten nie ganz vollständig; beim längeren Kochen der alkalischen Lösung entfärbt sie sich aus demselben Grunde vollständig unter Abscheidung eines zum Theil aus Anthrachinon bestehenden Niederschlages. Schmelzp. des Anthranols zwischen 163—170°. — Die Verff. haben ferner die beiden Oxyanthrachinone, Chinizarin, Chrysazin und Chrysophansäure mit Jodwasserstoff und Phosphor behandelt u. dabei immer

in Alkali löslich sind. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1201.)

U. Hausmann, Beiträge zur Kenntniss des *Betulins*. Das reine Betulin, dessen Darstellung Verf. beschreibt, ist farblos und erscheint in dünnen langen Prismen, welche sich durch Druck dicht mit einander verfilzen, so dass das trockene Betulin meist glänzende asbestartige Massen bildet. Zwischen den Fingern lässt es sich zu einem zarten weissen Pulver zerreiben. Es ist geruch- und geschmacklos. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten nicht krystallinisch erstarrt, sondern eine glasartige amorphe Masse bildet. Beim stärkeren Erhitzen färbt es sich dunkel, unter Ausstossen schwerer, brennbarer, nach Juchten riechender Dämpfe; es fängt dann leicht Feuer und verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme. Sein Schmelzp. liegt bei 250° C. (corr. 258°). Wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt fängt das Betulin an, sich zu verflüchtigen, während zugleich durch Braunfärbung die beginnende Zersetzung angezeigt wird. Es sublimirt in langen, äusserst zarten Nadeln. Auch mit Wasserdämpfen ist das Betulin, wenn auch nur spurenweise, flüchtig. In Wasser ist das Betulin unlöslich, es benetzt sich nur schwierig damit u. schwimmt auf demselben. Es löst sich in 148,5 Thln. kalten und 23,4 Thln. siedenden Alkohols von 98° Tr.; in 250,5 Thln. kalten und 32,5 Thln. siedenden Aethers; in 113 Thln. kalten und 20 Thln. siedenden Chloroforms; in 417 Thln. kalten und 32,3 Thln. siedenden Benzols. Auch in Eisessig, sowie in Mandelöl und Terpentinöl ist es löslich; Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff lösen nur sehr wenig davon. Die Analyse ergab die Formel $C_{36}H_{60}O_2$. Verf. giebt hierauf eine Beschreibung des Verhaltens gegen die gewöhnlichen Reagentien und bei der trocknen Destillation. Im letzteren Falle entsteht hauptsächlich ein ölartiger Körper, wahrscheinlich ein Anhydrid des Betulins, welcher den charakteristischen Juchtengeruch in hohem Maasse besitzt, den ja auch das Juchtenleder durch seine Behandlung mit Birkentheer bekommt. Vf. hat ferner durch Behandlung des Betulins mit Essigsäureanhydrid das Betulindiacetat, $C_{36}H_{56}O(C_2H_3O_2)_2$, dargestellt, wonach sich das Betulin selbst als ein mehrsäuriger, wahrscheinlich zweisäuriger Alkohol charakterisirt. Das Diacetat krystallisirt in farblosen länglichen Prismen, die auch beim Trocknen glänzend bleiben; es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 217° (corr. 223°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Betulindiacetat löst sich sehr leicht in Benzol, schwieriger in Aether, sehr schwer in absolutem Alkohol. — Bei der Oxydation des Betulins durch Salpetersäure erhielt Verf. einen Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{52}O_{16}$, der bei 110° getrocknet $2H_2O$ abgiebt und zu $C_{36}H_{48}O_{14}$ wird. Der Körper selbst sowie sein Anhydrid geben mit Alkalien leicht lösliche, bitter schmeckende Verbindungen, weshalb Verf. denselben *Betulinamarsäure* nennt. Die Säure unterscheidet sich von ihrem Anhydrid nur durch etwas hellere Färbung; beide sind in Wasser sehr schwer löslich, ertheilen ihm aber eine gelbe Farbe und schwach saure Reaction. In Alkohol und Aether lösen sie sich anscheinend in jedem Verhältnisse mit gelbbrauner Farbe. Ferner sind sie noch in concentr. Säuren löslich. Aus einer Lösung derselben in heisser Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. wurde beim Erkalten eine krystallinische Abscheidung erhalten; die Krystalle zeigten jedoch abgerundete Ecken u. Kanten, so dass ihre Formen nicht deutlich erkannt werden konnten. Der Umriss schien rautenförmig zu sein. Das Betulinamarsäureanhydrid schmilzt bei 181° (corr. 185°), wobei es sich zersetzt, wie schon eine etwa 10° tiefer eintretende Braunfärbung anzeigt. — Von den betulinamarsauren Salzen wurden zwei Reihen erhalten, deren eine sich von der anderen durch ein Minus von $4H_2O$ unterscheidet: $C_{36}H_{48}O_{16}R'_4$ u. $C_{36}H_{40}O_{12}R'_4$. Bei schwacher Oxydation mit ungenügenden Mengen Oxydationsmittel entsteht aus dem Betulin eine dreibasische Säure, die *Betulinsäure*, $C_{36}H_{54}O_6$. Diese sowie das aus ihr dargestellte Bleisalz sind amorphe Körper. Der Schmelzp. der Säure liegt bei 195° (corr. 200°). (Ann. Chem. **182**. 368.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Johansen, Beiträge zur Chemie der *Eichen-*, *Weiden- und Ulmenrinde*. (Arch. Pharm. [3] **9**. 210.)

F. Linderos, Ueber einige *Bestandtheile der Adonis vernalis*. Verf. hat daraus einen krystallinischen Körper abgeschieden, welcher sich bei näherer Untersuchung als *Aconitsäure*, $C_6H_6O_6$, ergab. (Ann. Chem. **182**. 365.)

Fr. L. Sonnenschein, Ueber einige *Bestandtheile von Gelsemium sempervirens*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1182; vgl. diese Abhandl. unter Robbins, S. 444.)

M. Traube, Ueber d. Methode zur *Darstellung reiner Alkoholhefe*, deren Vf. bereits früher (S. 295) erwähnt hat, spricht er sich jetzt ausführlich aus. Er wurde zur Auffindung derselben durch die Beobachtung geleitet, dass Alkohol ein Gift für die organisirten Fäulnissfermente, nicht aber, wenigstens nicht in gleichem Maasse, für die Hefe sei. Aus seinen Versuchen ergiebt sich, dass die Entwickelung der Bakterien, auch aller übrigen Krankheitsfermente, sogar des Mycoderma vini, in Nährlösungen schon durch geringe Mengen (2,8 p. c.) Alkohol erheblich verzögert, durch grössere Mengen von 5,6 p. c. und darüber völlig unterdrückt

wird. Die Entwickelung der Hefe wird durch Zusatz von Alkohol verlangsamt, findet aber selbst noch in Lösungen Statt, die 8,2 p. c. Alkohol enthalten. Demnach entwickelt sich in geeigneten Nährlösungen, die 5,6 bis 8,2 p. c. Alkohol enthalten, *reine Hefe*. Hat man erst eine kleine Menge bakterienfreier Hefe nach dem oben ermittelten Verfahren gezüchtet, so lassen sich beliebige Quantitäten derselben durch Aussaat in vorher gekochte Nährlösungen auch ohne weitere Anwendung von Alkohol gewinnen. Die weitere Cultur muss dann ohne Alkohol sogar in sehr eiweissreichen Nährlösungen gelingen, die sonst vorzugsweise zur Bakterienentwickelung geneigt sind, und das Gelingen der Cultur in solchen eiweissreichen Lösungen ist der beste Beweis dafür, dass die angewandte Hefeaussaat auch in der That völlig frei von Bakterien war. Vf. führt eine Reihe von Versuchen an, welche dies beweisen. Uebrigens findet durch das Ergebniss dieser Versuche auch die von dem Vf. aus früheren Beobachtungen gezogene Behauptung, dass sich die Hefe auch von blossen Eiweissstoffen ernähren könne, eine neue Bestätigung. — Die Versuche, von denen hier die Rede ist, wurden bei einer Zimmertemperatur von 12—15° C. angestellt. Durch spätere Versuche im Sommer ergab sich, dass bei 25° selbst bei Zusatz von 16,6 p. c. Alkohol doch noch keine absolut reine Hefe erzielt werden konnte. Wenn man aber erst durch Aussaat frischer obergährischer Bierhefe in Nährlösungen von 5,6 bis ca. 11 p. c. Alkoholgehalt bei niederer Temperatur (12—15°) ganz reine Hefe erzielt hat, so wird durch weitere Aussaat derselben in alkoholfreien Nährlösungen selbst bei 35° vollkommen reine Hefe gezüchtet.

In seiner jüngsten Arbeit „über Gährung" (Landw. Jahrb. 1876. 281) hat Brefeld die Richtigkeit der von ihm früher angefochtenen Behauptungen, wenn auch nur indirect, im Allgemeinen anerkannt, und bestreitet nur noch den von Traube aufgestellten Satz, dass die Hefe sich von Eiweissstoffen allein (ohne Zucker) nähren könne, der indess durch die oben erwähnten Versuche eine wesentliche Stütze findet. Ob freilich diese Vermehrung in zuckerfreien Lösungen auch ohne Sauerstoff Statt finden könne, dieses in mehrfacher Beziehung entscheidende Experiment anzustellen, hat Vf. bis jetzt nicht ermöglichen können. Uebrigens spricht Vf. noch seine Befriedigung darüber aus, dass Brefeld nunmehr auch seine (des Vf's.) chemische Theorie der Gährung (Moritz Traube, Theorie der Fermentwirkungen, Berlin 1858) annehmbar findet, die die Wirkung der Hefe auf ihre Fähigkeit, gleichzeitig reduciren und oxydiren zu können, zurückführt, eine Fähigkeit, die, wie Vf. gezeigt hat, auch todte chemische Stoffe in ähnlicher Weise besitzen. — Schliesslich bittet Vf. Pasteur, der die von ihm (Traube) gemachten Einwürfe für widerlegt erklärt (1875. 185; 1876. 600) mit diesem Urtheile noch zurückzuhalten, da er noch nicht im Stande war, die Versuche, die er für entscheidend hält, anzustellen. Sollten dieselben wider sein Vermuthen seiner Anschauungsweise widersprechen, so wird er nicht zögern, dies anzuerkennen. Vorläufig hält er indess das jüngste Experiment Pasteur's für nicht ganz unantastbar. Unter Anderem kann der Glashahn an dem Apparate zwischen dem Gährungsballon und der Atmosphäre eine Gasdiffusion zugelassen haben, die bei der langen Dauer des Versuches wohl ins Gewicht fallen dürfte. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1239.)

P. Latschinoff, *Oxydation des Cholesterins mit übermangansaurem Kali*. Hierbei tritt als Hauptproduct die Säure $C_{26}H_{42}O_7$ auf, welche nur mit den Alkalimetallen lösliche Salze giebt. Die übrigen Salze sind in Wasser, Alkohol und Aether nicht, wohl aber in Benzol löslich. Die Salze sind amorph. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1311.)

W. F. Loebisch, Chemische Untersuchung eines Falles von *Cystinurie*. (Med. Jahrb.; Ann. Chem. **182**. 231.)

Ad. Kopp, Ueber die sogen. Resina Guaiaci Peruviana aromatica vel odorata. (Arch. Pharm. [3] **9**. 193.)

7. Analytische Chemie.

K. Zulkowsky, Ueber einen Apparat zur bequemeren *Bestimmung des Stickstoffes*. (Ann. Chem. **182**. 296.)

H. Pellet, *Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen*. Um die käuflichen Ammoniaksalze zu prüfen, verfährt man gewöhnlich nach Boussingault (Destillation mit Magnesia und Titriren des übergegangenen Ammoniaks mit Schwefelsäure). Einfacher ist das Mohr'sche Verfahren. Man löst 10 Grm. des Salzes in 100 C.-C. Wasser, nimmt davon 10 C.-C. (entsprechend 1 Grm. Salz) und mischt dieselben mit einem bekannten Volum titrirter Natronlösung, welches ausreicht, um die Säure des Ammoniaksalzes zu sättigen. Man vertreibt dann durch Erhitzen das Ammoniak, färbt mit Lackmus und titrirt mit Säure. Gewöhnlich aber sind die zu untersuchenden Salze sauer und der Ammoniakgehalt fällt deshalb zu hoch aus. Um ein solches Salz zu neutralisiren, wendet Vf. kohlensauren Kalk an. Man nimmt 10 Grm. des Ammoniaksalzes, setzt 30 bis 40 C.-C. Wasser hinzu, löst, fügt einige Decigramme reinen kohlensauren Kalk hinzu, bringt das Ganze auf 100 C.-C., filtrirt und titrirt wie oben. Die titrirte Natronlösung stellt man folgendermaassen dar: 50 C.-C. entsprechen 0,30 Grm. Stickstoff und 30 C. C. der Schwefelsäure entsprechen ebenfalls 0,30

Grm. Stickstoff. Unter diesen Bedingungen vermeidet man jede Rechnung. Denn wenn man 10 C.-C. Ammoniaksalzlösung (mit 1 Grm. Salz) mit 50 C.-C. Natronlösung vermischt und dann zum Titriren 10,2 C.-C. Schwefelsäure braucht, so entspricht die Differenz 30 bis 10,2 C.-C. = 19,8 C.-C. der Menge Stickstoff, welche in 100 Grm. Substanz enthalten ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 247.)

H. Pellet, Ueber die *Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Boden, im Dünger u. in verschiedenen Producten der Zuckerfabrication.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 254.)

Fr. Stolba, Zur quantitativen *Bestimmung der Magnesia, Phosphor- und Arsensäure durch Alkalimetrie.* Zur quantitativen Bestimmung der Magnesia sowie der Phosphor- und Arsensäure wendet man bekanntlich sehr oft Methoden an, die auf der Bildung von phosphorsaurem Ammoniummagnesium oder dem analogen Arsensalze beruhen. Die erstere Verbindung wird dann durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium übergeführt, dessen Quantität man durch Wägen bestimmt, letztere wird gewöhnlich in einem gewissen Trockenheitszustande gewogen. Versuche, die beiden Verbindungen auf einfacherem oder doch kürzerem Wege durch Maassanalyse zu bestimmen, haben zu einer einfachen alkalimetrischen Bestimmung derselben geführt, welche namentlich für technische Analysen Beachtung verdient. Die Grundlage ist diese. Versetzt man frisch gefälltes und gut ausgesüsstes phosphorsaures Ammoniummagnesium, das in etwa 100 C.-C. Wassers aufgeschwemmt enthalten ist, mit einigen Tropfen Rothholz- oder noch besser Carmintinctur, so bemerkt man sogleich den Eintritt der alkalischen Reaction an der intensiven violetten Färbung. Setzt man nun tropfenweise und unter stetem Rühren titrirte Säure hinzu, so bemerkt man, dass der Wechsel zwischen alkalischer und saurer Reaction fast ebenso rasch Statt findet, wie bei einer Lösung, und dass man demnach in kürzester Zeit zu dem Punkte gelangt, wo die alkalische Reaction der sauren eben weichen muss. Dasselbe gilt für das frischgefällte arsensaure Ammoniummagnesium. Wird ein derartiger Versuch in quantitativer Richtung angestellt, so ergiebt sich, dass erst dann die saure Reaction eintritt, wenn die den beiden Gleichungen entsprechenden Zersetzungen Statt gefunden haben:

$$Mg(NH_4)PO_4 + 2HCl = (NH_4)H_2PO_4 + MgCl_2$$
$$Mg(NH_4)AsO_4 + 2HCl = (NH_4)H_2AsO_4 + MgCl_2$$

Ist dem so, so ergiebt sich aus den beiden Gleichungen, dass 1 C.-C. sogen. Normalsäure (nach Mohr) entsprechen müsse: 0,020 Grm. Magnesia, 0,0355 Grm. Phosphorsäureanhydrid, 0,0575 Grm. Arsensräureanhydrid; und würden diese Zahlen bei der Schärfe der Reaction die Nothwendigkeit nachweisen, mit bedeutend schwächerer Säure, z. B. Zehntelnormalsäure, zu arbeiten.

Die Bestimmung wird nun in folgender Art durchgeführt. Der nach bekannten Methoden erzielte, am Filter gesammelte und mit wässerigem Ammoniak wohl ausgesüsste Niederschlag des betreffenden Phosphates oder Arseniates wird mit gewöhnlichem Weingeiste von neutraler Reaction so lange ausgesüsst, bis das Filtrat die Carmintinctur unverändert lässt und demnach alles freie Ammoniak durch das Aussüssen entfernt worden ist. Dieses Aussüssen mit Weingeist beruht auf der Unlöslichkeit der beiden analogen Verbindungen in demselben. Man bringt das Filter sammt dem Niederschlage ohne Verlust in einen Kolben, setzt 100—200 C.-C. Wasser, welches vollkommen neutral reagiren muss und noch einige Tropfen Carmintinctur zu, so dass die Flüssigkeit deutlich violet gefärbt erscheint. Man zertheilt das Filter in der Flüssigkeit mittels eines Glasstäbchens od. starken Platindrathes und lässt nun unter stetem Umrühren titrirte Säure so lange hinzutröpfeln, bis die saure Reaction soeben eingetreten ist, und auch beim Stehen und Rühren verbleibt. Solche, welche an die Arbeit mit Carmintinctur nicht gewöhnt sind, thun gut, zum Schlusse der Operation mit gleichwerthigem Alkali bis zum Eintritte der violetten Farbe zurückzugehen, und den verbrauchten Antheil in Rechnung zu bringen, oder man giesst einen Antheil der Flüssigkeit in ein reines Gefäss ab, und vergleicht während der Arbeit die Färbungen der beiden Flüssigkeiten, wobei man selbe von Zeit zu Zeit zusammenbringt. Der Geübte erkennt den Farbenübergang aus Violet ins Gelbroth mit Leichtigkeit. Versucht man es, in dieser Art die getrockneten Salze zu bestimmen, so ergiebt es sich, dass die Arbeit nunmehr ungemein verzögert wird, indem einzelne Klümpchen der Auflösung sehr lange widerstehen und man gezwungen ist, dieselben durch Druck und Reibung mit einem Glasstäbchen fortwährend zu zertheilen. Alsdann würde die Bestimmung zu einer wahren Geduldprobe werden, wo man aber durch Anwendung heissen Wassers und von etwas überschüssiger Säure, die Stückchen rasch in Lösung bringen und mit Alkali bis zum Punkte des Eintretens der alkalischen Reaction zurückgehen kann. Die Erfahrung lehrt, dass man zum Titriren ebenso gut Salzsäure wie Schwefel- oder Salpetersäure verwenden kann, Verf. selbst arbeitet fast ausschliesslich mit Salzsäure, da man den Titer dieser Säure nach der so scharfen Silbermethode besonders leicht bestimmen oder controliren kann.

Vf. hat es auch bei dieser Gelegenheit versucht, die Zeitdauer der Bildung der beiden Magnesiumniederschläge dadurch abzukürzen, dass die Mischung mittels eines Glasstäb-

chens fleissig gerührt wurde. Alsdann setzen sich auch Krystalle an dem Glasstäbchen und den etwa geriebenen Gefässwänden ab, was aber ganz gleichgültig ist, wenn man nach dem Aussüssen mit Ammoniak und Weingeist die Operation in demselben Gefässe und mittels desselben Glasstäbchens vornimmt. Die Erfahrung lehrt, dass unter diesen Umständen die Zeitdauer der Fällung namentlich an einem warmen Orte ungemein abgekürzt wird. Verf. hat in den Fällen, wo der Niederschlag mehr als einige Milligrm. betrug, und demnach sehr rasch eintrat, bereits binnen 40—60 Minuten, bei zeitweiligem fleissigen Rühren, so vollständige Fällungen erzielt, dass das Filtrat auch beim wochenlangen Stehen ganz unverändert blieb, d. h. nichts weiter absetzte. Diese Beobachtung gestattet dort, wo nicht allzukleine Mengen zu bestimmen sind, namentlich für technische Zwecke ein sehr rasches Arbeiten.

Zur Prüfung der Genauigkeit der beschriebenen Methode hat Vf. einerseits Versuche mit abgewogenen Quantitäten reinen phosphor- und arsensauren Ammoniummagnesiums, welche im Zustande der Lufttrockne genommen wurden, angestellt, und andererseits durch Glühen oder Trocknen den Gewichtsverlust bestimmt, um durch Rechnung den Gehalt an Magnesia, Phosphor- oder Arsensäure zu erfahren. Die berechneten Zahlen dienten zum Vergleiche mit den gefundenen. In allen Fällen, und selbst bei sehr kleinen Quantitäten, ergab sich eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, und fielen die kleinen Differenzen bald in positivem, bald in negativem Sinne aus. Ebenso günstige Resultate ergaben jene Versuche, wo bestimmte Quantitäten von Magnesia, Phosphorsäure oder Arsensäure genommen und nach Bildung des entsprechenden Magnesium-Doppelsalzes durch Titration bestimmt wurden. Auch hier fielen die kleinen Differenzen bald positiv, bald negativ aus, und war die Uebereinstimmung eine sehr befriedigende.

Da man dort, wo Kalk und Magnesia nebeneinander vorkommen, nach dem gewöhnlich angewandten Verfahren den Kalk vorher als Oxalat abscheiden muss, ehe man die Magnesia im Filtrate bestimmen kann, und dieses bezüglich der Magnesiabestimmung zeitraubende Operationen: Filtration, Aussüssen und oft Concentriren durch Verdampfen des Filtrates voraussetzt, so hat Vf. es für solche Fälle, wo der Kalk an einem gesonderten Antheile der Lösung bestimmt werden kann, versucht, die Magnesiabestimmung der Art durchzuführen, dass nach Zusatz des oxalsauren Ammoniums und Bildung des Calciumoxalates (natürlich nach vorhergehendem Zusatze einer entsprechenden Quantität von Salmiak) die den Niederschlag haltende Flüssigkeit durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium und Ammoniak und fleissigem Rühren zur raschen Abscheidung des phosphorsauren Ammoniummagnesium zu bringen. Der Niederschlag, ein Gemenge des genannten Salzes mit oxalsaurem Calcium, wurde genau so wie das reine Phosphat behandelt, d. h. zunächst mit Ammoniak, dann mit Weingeist ausgesüsst, im Wasser suspendirt und bei Zusatz von Carmintinctur titrirt, da das oxalsaure Calcium hierbei keine störende Wirkung ausübt. Da bei einigen derartigen Versuchen die Resultate sehr befriedigend ausfielen, so gedenkt Verf. dieselben für sehr wechselnde Quantitäten von Kalk und Magnesia zu erweitern, und wird darüber seiner Zeit berichten.

Da man ebenso wie die Magnesia auch das *Lithion* in Form eines Phosphates, nämlich als $Li_3P\Theta_4$ quantitativ bestimmen kann und bestimmt, so dürfte auch hier die alkalimetrische Bestimmung zu brauchbaren Resultaten führen, was allerdings durch Versuche erprobt werden muss. (Böhm. Ges. d. W. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

M. Jungk, Zur *Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde durch essigsaures Natron.* Der mit essigsaurem Natron gefällte Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde ist oft nur schwer auszuwaschen, weil das basisch essigsaure Eisenoxyd etc. die Filterporen verstopft, besonders wenn vorher nicht vollständig neutralisirt worden ist. Die Filtration ist dabei oft so langsam, dass das Waschwasser auf dem Filter kalt wird, in welchem Falle dann, wenn die Lösung noch zu sauer war, das Eisenoxyd durchläuft und durch nochmaliges Kochen abgeschieden werden muss. Diesem Uebelstande lässt sich jedoch leicht abhelfen, wenn man möglichst vollständig neutralisirt, ohne jedoch etwas zu fällen und dann zur gut — am besten mit heissem Wasser — verdünnten Flüssigkeit sehr viel essigsaures Natron ($1^1/_2$ bis 2 Grm. auf 0,1 Grm. Eisenoxyd und Thonerde) fügt. Der Niederschlag setzt sich dann beim Kochen sofort vollständig ab, ist grossflockig und braun und lässt sich ebenso rasch wie der mit Ammon gefällte auswaschen. Bei schlechter Neutralisation ist derselbe roth und pulverig, bei zu wenig zugesetztem essigsauren Natron rothbraun und kleinflockig. (Zeitschr. anal. Chem. **15**. 291.)

W. Markownikoff, Ueber *Bestimmung von Theïn im Thee.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1312.)

Cl. Winkler, Anleitung zur *chemischen Untersuchung der Industriegase.* (D. Ind.-Z. 1876. 394.)

O. Lindemann, Die *Probirung von Blicksilber auf den Gold- und Silbergehalt.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 333.)

C. Vogt, Apparat zur *Bestimmung des Druckes der Gase in den Bleikammern.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 284.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika (B.- und Hüttenm.-Z. **35.** 357.)

L. Mazzuoli, Verbesserungen bei der *Cämentkupferdarstellung* zu Agordo. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35.** 363.)

F. van Heumen und **W. H. van Hasselt,** Ueber *Hefefabrication.* (Polyt. Journ. **221.** 451.)

G. Scurati-Manzoni, *Einwirkung einiger Reagentien auf die wichtigsten organischen Farbstoffe.* Vf. hat das Verhalten von etwa 20 der wichtigsten Farbstoffe untersucht, indem er wollene und baumwollene Zeuge damit färbte und dann in die Lösungen folgender Reagentien tauchte: Chromsäure und Schwefelsäure, übermangans. Kali und Schwefelsäure, chlors Kalium (5 p. c.) und Schwefelsäure (20 p. c.), gesättigtes Chlorwasser bei gewöhnlicher Temperatur, Chlorkalklösung (5 p. c.) mit Kohlensäure gesättigt, Jodsäure (10 p. c.), gesättigte schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, Schwefelwasserstoff, Natriumhydrosulphid, Zinnchlorür, Kaliumhydroxyd, Calciumhydrat, verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure (spec. Gew. 1,03). Ausserdem wurde auch noch das Verhalten der Farbstoffe für sich gegen mehrere dieser Lösungen geprüft. Die Resultate stellt Vf. in einer umfangreichen Tabelle zusammen. (Gazz. Chim. **6.** 318.)

R. Gnehm, *Aurantia, ein neuer künstlicher Farbstoff.* Diese neuerlich durch die Berliner Actienges. für Anilinfarbenfabrication in den Handel gebrachte Substanz ist, wie Vf. gefunden, mit dem von ihm früher (1874. 773) beschriebenen *Dipikrylamin* oder *Hexanitrodiphenylamin* identisch. Bei dieser Gelegenheit weist Vf. auf eine Bemerkung hin, die er in seiner vor etwas mehr als einem Jahre erschienenen Dissertation über das Hexanitrodiphenylamin gemacht hat, und welche dahin geht, dass dasselbe, wie auch dessen Salze, auf die Epidermis einen starken Reiz ausüben und Exantheme erzeugen, wie Crotonöl oder Brechweinsteinsalbe. Auch habe sich dies bei den meisten mit dem Farbstoffe beschäftigten Arbeitern thatsächlich erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1245.)

C. A. Martius, Bemerkungen zu vorstehender Notiz über *Aurantia.* Vf. widerspricht der von Gnehm gemachten Angabe über die Giftigkeit des Hexadiphenylamins und glaubt, dass eine solche Wirkung wohl nur von Unreinigkeiten herrühren oder mit einer anderen Darstellungsmethode im Zusammenhange stehen könne. Der Farbstoff, der in der genannten Fabrik dargestellt wird, zeige eine solche nachtheilige Wirkung ganz und gar nicht. Auch haben Versuche von Salkowski und Ziureck dies bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1247.)

F. Fischer, *Temperatur und Zusammensetzung der in Ultramarinöfen entwickelten Gase.* (Pol. J. **221.** 468.)

F. Muck, *Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen.* (Separatabdr. a. d. Verh. d. naturh. V. der preus. Rheinl. u. Westf. [4] **33.** 3. Bd.; Bonn 1876.)

Ph. Hess, Beiträge zur Kenntniss der *neueren Sprengmittel.* (Pol. J. **221.** 548.)

E. Pfuhl, Die *Jute* und ihre Verarbeitung. (Pol. J. **221.** 501.)

G. Krause, Beiträge zum *Geheimmittelschwindel:* 1. Haarmittel von Bühligen, 2. Haarherstellungspräparat von Siggelkow. (Arch. Pharm. [3] **9.** 206.)

E. Hahn, *Geheimmittel und Specialitäten*, seit Mitte September 1874 untersucht. Vf. giebt eine alphabetische Zusammenstellung von mehr als 150 Geheimmitteln, welche von verschiedenen Chemikern untersucht worden sind. (Pharm. Centralh. **17.** 309.)

Günther, Einrichtungen zur *Entdeckung und Unschädlichmachung von Schlagwettergasen in Bergwerken.* (B.- und Hüttnnm.-Z. **35.** 93.)

Kleine Mittheilungen.

Untersuchungen über die Brennbarkeit d. Hohofengase, von Ed. Belani. Bei der Erzeugung von Bessemerroheisen ist ein hoch erhitzter Wind nicht nur als brennstoffsparendes und regulirendes Agens, sondern auch als ein Mittel zu einer gesteigerten Reduction der Kieselerde aus der Beschickung absolut nothwendig geworden. Besonders bei Verschmelzung von an Kieselerde armen Erzen, wie es die für diese Industrie so sehr geeigneten innerösterreichischen Spathe sind, ist, falls man rationell arbeiten will, ein sehr hoch erhitzter Wind ganz unerlässlich. Die Nachtheile desselben für die Qualität fallen bei der Erzeugung von Bessemerroheisen weg, da man ja hierzu möglichst phosphorarme Materialien verwendet.

Für alle Arten Constructionen der heut zu Tage im Gebrauche stehenden Winderhitzungsappa-

rate sind die abziehenden Ofengase der billigste und zugleich der beste Wärmeerzeuger. Bei Benutzung derselben werden nicht nur die Eisenbestandtheile der üblichen Röhren-Apparate geschont, sondern der Effect ihrer guten Verbrennung ist ein sehr bedeutender und kann niemals durch die kurzflammigen Rostfeuer ersetzt werden.

Bei verständiger Anlage von Regenerativapparaten reichen die Ofengase vollständig hin, die angestrebten hohen Temperaturen der Gebläseluft zu erzielen.

Zum grössten Leidwesen eines jeden Betheiligten ist es aber eine allgemein bekannte Thatsache, dass die Gase von der Graueisenerzeugung, besonders aber die von tiefgrauem Bessemerroheisen, nicht denjenigen Heizwerth besitzen, der z B. das bei Weisseisen und Holzkohlenbetrieb fallende Gas so werthvoll macht. Das geringe Brennvermögen solcher Gase — das sich öfters bis zur absoluten Unbrennbarkeit (wo sie dann Wärme entführen) steigert, erhöht die Kosten für die Winderzeugung und Erhitzung in äusserst grossem Maasse. Die sogen. „Noth- oder Vorfeuer" unter den Kesseln und Windheizapparaten erreichen die Grösse normaler Rostfeuerungen und die Ziffer des jährlichen Kohlenverbrauches auf denselben eine abnorme Höhe. Es sind dies Thatsachen, die schon so manches Nachdenken und Lautwerden von Meinungen darüber veranlasst haben und die auch den Vf. veranlassen, nachstehende, durch lange Zeit fortgesetzte Untersuchungen zu veröffentlichen.

Es stand zu erwarten, dass man auf einem richtig eingeschlagenen Wege an der Hand der chemischen Analyse zu einer Erklärung dieser sonderbaren bisher noch nicht ergründeten Erscheinung gelangen müsse. Unter sorgfältiger Beobachtung der einzelnen Betriebsergebnisse und Erscheinungen wurden die gut brennbaren Gase der Holzkohlenhohöfen in Hieflau und die schlecht brennenden der Coakshohöfen in Schwechat mit einander verglichen. In beiden Hüttenwerken wird dieselbe Beschickung unter dem Zwecke dieser Untersuchungen äusserst günstigen Umständen verschmolzen. Die Hieflauer Hohöfen erzeugten zu der Zeit, als die Analysen gemacht wurden, weisses Puddeleisen (harte und weiche Flossen), eine Marke, bei deren Fabrication mit Holzkohle die Gase erfahrungsmässig ohne jedes Vorfeuer mit ausgezeichnetem Effecte verbrennen. Die Schwechater Hohöfen tiefgraues Bessemerroheisen mit Coaks und sehr schlecht brennbaren Gasen. In erster Reihe war es nöthig, die chemische Zusammensetzung beider Gasarten zu constatiren.

Gase der Hohöfen in Hieflau. — Aus der langen Reihe der ausgeführten Analysen mit dem Absorptionsapparate von ORSAT hebt Vf. nur einzelne, dem gefallenen Producte entsprechend heraus. Jede Analyse ist das Mittel aus drei aufeinander folgenden Proben.

I. Harte Flossen (Weissstrahl). Ofengang rasch und gut. Gicht heiss. Schlacke nicht zu lang. Die Gase brannten sehr gut unter den Kesseln und Apparaten ohne jedes Vorfeuer.

II. Weiche Flossen (körniges Puddeleisen). Ofengang gut. Gicht sehr heiss. Schlacke lang, fett und dunkel. Gase brannten vorzüglich.

III. Mittelzeug (halb weich, halb hart). Ofengang sehr gut. Schlacke lang und dunkel. Die Gase brannten vorzüglich in den Apparaten. Die erste Probe nach erfolgtem Stürzen der Gichten. Das aspirirte Gas war schwach bläulichgrau getrübt, ebenso der Gichtrauch, wie man ihn bei Holzkohlenöfen zu sehen gewohnt ist.

I.	II.	III.
$\Theta\Theta$ = 20 p. c.	$\Theta\Theta$ = 23,5 p. c	ΘH = 18—22
$\Theta\Theta_2$ = 12	$\Theta\Theta_2$ = 11,5	$\Theta\Theta_2$ = 15—11
N = 68	N = 66	N = 67—67.

Gase der Hohöfen in Schwechat. — Vf. giebt nun einige charakteristische Gasanalysen der Hohöfen von Schwechat. Dieselben wurden theils durch Verbrennung, zum grössten Theile jedoch mit dem ORSAT ausgeführt, da viele (später vorkommende) so rasch aufeinander folgten, dass man die Zeit zur directen Gewichtsanalyse nicht gefunden hätte

Gas-Analyse Nr. I. Die Gase brannten mittelmässig bei starkem Rostfeuer. Der Ofen trug guten Satz. Windtemperatur 380°. Ofengang rasch und gut. Eisen tiefgrau grobkörnig Schlacke hell und trocken.

Nr. II. Behufs Erzeugung von hoch silicirtem Roheisen wurde längere Zeit ohne jeden Kalkzuschlag gearbeitet. Ofengang langsam und zähe. Schlacken lang und fett mit glasigen Kanten. Die Gase rauchten weniger als sonst und brannten besser.

Nr. III. Der Ofen hatte starkes Oberfeuer. Schlacke trocken. Gang unregelmässig Eisen halb fein-, halb grobkörnig. Gase brannten mittelmässig, besser nach jedesmaligem Wasserschütten. Der Wassergehalt der Gase an den Kesseln betrug dann bis 5 p. c In dieser Periode waren die Betriebsverhältnisse ungünstig. Schwache Windpressung, viel Kleincoaks Eisen dickflüssig, tief grau. Schlacke sehr trocken. Ofengang langsam. Trotz dem hohen $\Theta\Theta$-Gehalte brannten die Gase nur bei starkem Rostfeuer.

I.	II.	III.	IV.
$\Theta\Theta_2$ = 10,05 p. c.	$\Theta\Theta_2$ = 9,6 p. c.	$\Theta\Theta_2$ = 6,1 p. c.	$\Theta\Theta_2$ = 5,5 p. c.
$\Theta\Theta$ = 24,04	$\Theta\Theta$ = 25,0	$\Theta\Theta$ = 26,5	$\Theta\Theta$ = 30,0
N = 65,18	N = 65,4	N = 67,4	N = 64,5
H = 0,73			

Ein Vergleich der Analysen der beiden Gassorten zeigt für die Gase der Coakshohöfen einen entschieden höheren Gehalt an brennbarem Gase, und trotzdem stehen diese Gase den minder günstig zusammengesetzten von Hieflau an Brennbarkeit weit nach Die Analyse des Gases giebt somit keinen Grund zur Beurtheilung dieses eigenthümlichen Verhaltens.

Es bleibt nur noch das Aussehen und die Farbe des Gases als Anhaltspunkt zur Darstellung eines entschieden vorhandenen Unterschiedes. Während das Gas der Holzkohlenöfen im Glasgasometer aspirirt durchsichtig und nur etwas bläulich getrübt erscheint, ist das Coakshohofengas von Graueisen bei höheren Kalkzuschlägen vollständig undurchsichtig und milchig weiss. Es brennt selbst beim schwächsten Drucke aus einer horizontalen Röhre nicht ohne vorgehaltene Flamme und dann mit rothvioletten Rändern. Aus einer nach abwärts gebogenen Röhre brennt es bei schwachem Drucke etwas constanter. Dabei scheint das spec. Gew. der Gase und seiner Verbrennungsproducte Einfluss zu nehmen Auf dieses Verhalten der Gase wäre bei Anlage von Hohofengasfeuerungen Rücksicht zu nehmen, um ein constantes Brennen zu erzielen.

Solches undurchsichtiges Hohofengas im Glasgasometer über einer Oelschicht aspirirt, klärt sich bei ruhigem Stehen im Verlaufe von einer Stunde vollständig. An den Wänden des Gasometers hat sich zugleich etwas feiner weisser Staub niedergeschlagen. Dieses vollkommen farblose geklärte Gas brannte unter jedem Drucke, aus beliebig grossem Ausströmungsquerschnitte mit constanter blauer Flamme ohne Vorfeuer sowohl aus dem horizontalen, wie nach aufwärts gekehrten, entschieden am besten jedoch aus dem nach abwärts gekehrten Rohre. Dieses geklärte Gas kommt dem besten Holzkohlenofengase nicht nur gleich, sondern es übertrifft dasselbe noch an Brennbarkeit. Dieses Verhalten kann durchaus nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass es vermöge seiner Zusammensetzung, seines höheren CO-Gehaltes Anspruch auf eine gute Verbrennung machen darf. Der Grund der schlechten Brennbarkeit der nicht geklärten Ofengase ist somit nicht schwer zu finden, da er der einzige zu sein scheint — es ist der Körper, der dem sonst farblosen Gase die milchig weisse Färbung giebt — der feine, äusserst leichte weisse Staub, der sich beim ruhigen Stehen an den Wänden und der Flüssigkeitsoberfläche des Gasometers niederschlägt.

Was ist dieser Staub und woher kommt er?

Bevor Vf. zur Beantwortung dieser Frage schreitet, führt er einige Versuche an, die auf synthetischem Wege die Wirkungen des Staubes auf die Brennbarkeit des Gases darthun sollen. Es war anzunehmen, dass ein dem Gase beigemischter fein vertheilter fester Körper in doppelter Weise die Brennbarkeit desselben influirt, und zwar kann derselbe in erster Reihe verdünnend, bei der Verbrennung aber Wärme absorbirend wirken. Da es bei dem durch Stickstoff und Kohlensäure ohnehin sehr verdünnten Kohlenoxydgehalte der Hohofengase hauptsächlich darauf ankommt, dieselben gehörig vorzuwärmen, bevor sie zur Verbrennung gelangen, so ist es einleuchtend, dass ein Entzug von Wärme, wie er durch Statt findende Erwärmung des suspendirten Staubes hervorgerufen wird, von den nachtheiligsten Folgen für die Verbrennung und Wärmeentwickelung begleitet sein muss. Je mehr solchen Staubes die Gase führen, desto verdünnter werden sie, desto mehr Wärme wird ihnen entzogen. Um dies zu constatiren, wurden nachstehende Versuche ausgeführt.

Gewöhnliches Leuchtgas wurde mit zunehmenden Staubmengen gemischt und im Bunsenbrenner verbrannt. Der Effect wurde so controlirt, dass in einer Platinschale in einer gewissen Zeit Wasser von 12° C. auf 100° C. erwärmt wurde. Die Zeitdifferenz der Erwärmungsdauer bildet den Maassstab für die Einwirkung des Flugstaubes auf das Heizvermögen des Gases. Als Staub wurde ein äusserst feines basisches Schlackenpulver (aus besonderen Gründen, wie später gezeigt wird) verwendet. Das Gas wurde gemessen, passirte eine Schüttelflasche mit dem gewogenen Staube und kam im Bunsen'schen Brenner zur Verbrennung. Flamme und Schale waren gegen jeden Luftzug geschützt und alle Vorsicht gebraucht, um unter gleichartigen Verhältnissen zu arbeiten.

I. Versuch. Leuchtgas ohne jede Staubbeimischung brachte 70 C.-C. destillirtes Wasser von 12° C. auf 100° C. in 79,6 Secunden (Mittel aus drei Versuchen).

II. Versuch. Leuchtgas mit 0,006 Grm. Staub per Lit. brachte dieselbe Wirkung hervor in 91,6 Sec. (Mittel aus drei Versuchen).

III. Versuch. Leuchtgas mit 0,009 Grm. Staub per Lit. brachte dieselbe Wirkung hervor in 105 Sec. (Mittel aus drei Versuchen).

Die Differenz zwischen I. und II. = 12 Sec und zwischen I. u. III. = 25,4 Sec. Die Flamme des staubfreien Gases war blau, des staubführenden roth gefärbt. Aus diesen einfachen Versuchen ersieht man die Wärme absorbirende Wirkung des beigemengten Staubes sehr deutlich.

Um diese Versuche mit Hohofengas statt Leuchtgas durchzuführen, mangelte es an den nöthigen Apparaten und hat Vf. sich dabei blos auf folgenden Versuch beschränken müssen. Schlecht brennendes Hohofengas wurde im Gasbehälter auf gewöhnliche Art geklärt, es brannte sodann gut mit reiner blauer Flamme. In der Schüttelflasche mit basischem Schlackenpulver gemengt, zeigte es sich weiss getrübt und brannte schlecht mit allen Eigenschaften des nicht geklärten Ofengases. Nach den Resultaten aller dieser Versuche kann kaum noch ein Zweifel über die Wirkung des Staubes im Hohofengase obwalten, und es bliebe somit nur die Frage offen, was dieser Staub ist u. woher er kommt.

Nach allen Beobachtungen, die Vf. gemacht hat, kann man annehmen, dass der Staub, den die Ofengase führen, zweierlei Art ist. Der eine schlägt sich vermöge seines grösseren spec. Gew. in den Gasleitungen und Feuerkanälen nieder und hält es nicht schwer, denselben bei hinreichend grossem Querschnitte und Länge der Leitung unschädlich für die Verbrennung der Gase zu machen. Die zweite Art des mitgerissenen Staubes ist diejenige, welche an der Gicht des Ofens und den Essen mit dem Gase entweicht und ihm die weisse Färbung giebt.

Bei der äusserst feinen Vertheilung dieses Staubes ist es mit den heute gebräuchlichen Mitteln ganz unmöglich, denselben zu beseitigen. Behufs seiner Analyse hat Vf. viele Versuche gemacht, seiner habhaft zu werden, allein hartnäckig entzog er sich dem Auffangen und nur am trocknen Gasfilter war es möglich, eine kleine Quantität desselben zu erhalten. Dies ist auch der Grund, warum eine procentische Bestimmung dieser Staubmenge im Glase unterbleiben musste. Weder das Durchleiten durch Wasser, noch durch Salzsäure und andere Flüssigkeiten, selbst durch eine lange Reihe von Waschflaschen war im Stande, das Gas davon zu befreien. Der Staub blieb im Innenraume der Gasblasen suspendirt; passirte so die Flüssigkeit mit denselben und stieg beim Platzen der Blasen wieder mit in die Höhe. Zu einer Gewichtsanalyse war die aufgefangene Quantität zu klein; die qualitative Zusammensetzung war folgende: Kieselerde, Kalkerde, Magnesia, Thonerde, Ferrocyankalium, Eisenoxyd, Schwefel, Alkalien, Spuren von Ammoniak und Kohlensäure. Der ziemlich voluminöse Niederschlag von Alkaliplatinchlorid entwickelte mit Aetzkali nachweisbare Spuren von Ammoniak.

Bei der grossen Menge von Salzen, die sich in den Gasröhren der Schwechater Hütte niederschlagen, darf der Gehalt daran in dem Staube nicht auffallen. Der Ammoniak- und Cyangehalt in diesen Gasen ist besonders zu manchen Zeiten ein sehr bedeutender. Die weissen Gicht- u. Essenbeschläge, die ebenfalls diesem alkalischen Rauche ihre Entstehung danken, haben durch die Atmosphäre bereits Umwandlungen erfahren, wie ihr Gehalt an CO_3 und SO_3 beweist. Hieran knüpft Vf. noch die Erwähnung einer Erscheinung, die er beim Ausführen seiner Gasuntersuchungen vielfach zu beobachten Gelegenheit hatte. Beim besten Ofengange zeigte die Gasanalyse öfters unerklärlich geringe Mengen von Kohlensäure. Nach einiger Zeit hatte Vf. beobachtet, dass die stets mit einer bedeutenden Ammoniakbildung, die sowohl an der Gicht als in den Gasleitungen wahrnehmbar war, zusammenhing. Zugleich rauchte auch das Gas stärker und brannte schlecht in den Feuerungen.

Ein Versuch, wobei Vf. klares, von Staub befreites Hohofengas mit Ammoniak in einem Ballon zusammenführte, klärte diese Erscheinung auf. Sofort beim Zusammentreffen der beiden Gase bildeten sich die weissen Nebel von kohlensaurem Ammoniaksalze und das Brennvermögen sank tief herunter. Hohofengas mit 9 p. c. Kohlensäure mit überschüssigem Ammongase zusammengeführt, zeigte im Orsat-Apparate nur noch 2,5 p. c. derselben. Man kann daraus ersehen, wie bei Gasanalysen oft falsche Resultate erzielt werden, herbeigeführt durch Vorgänge, die sich unter gewöhnlichen Umständen jeder Beobachtung entziehen.

Wie diese grossen Mengen freien Ammoniaks entstehen, dürfte etwas schwer zu erklären sein. Die Schwechater Oefen erzeugen zwar sehr bedeutende Mengen Cyan und cyansaure Alkalien, die wohl eine Umsetzung in Ammoniak erfahren könnten. So giebt z. B. der Röhrenstaub aus der ersten Hälfte der Gasleitung 9,24 p. c. schönes feuriges Berliner Blau. Die Analyse dieses Röhrenstaubes zeigt unlöslich in Wasser:

Eisenoxyd	14,30 p. c.	Kieselerde	8,36 p. c.
Kohle	5,20	Thonerde	5,12
Schwefelcalcium	17,02		

Löslich in Wasser:

schwefelsaures Kali 23,70 p. c.; kohlens. Kali 13,30 p. c.; Kaliumeisencyanid 11,80 p. c.

Da es bei Verwendung von Coaks nicht anzunehmen ist, dass die manchmal sehr grossen Quantitäten Ammoniak das Product einer Destillation sind, so liesse sich vielleicht für die Erklärung dieser Erscheinung noch Folgendes muthmassen: Versuche haben ergeben, dass, wenn man Stickstoff oder Feuergase über Kalk bei Gegenwart von Kohle und etwas Wasserdampf in einer gewissen Temperatur, die etwas weniger über Rothgluth liegt, leitet, sich manchmal bedeutende Mengen Ammon entwickeln. Ein Zusammentreffen solcher Factoren ist im Hohofen leicht möglich und vielleicht die Quelle dieser spontan auftretenden Ammoniakentwickelungen. Der Röhrenstaub der Schwechater Oefen hält manchmal so viel freies Ammoniak, dass eine damit gefüllte offene Kiste nach 4 Wochen langem Stehen beim Umrühren noch so bedeutende Mengen desselben enthielt, dass es die Augen bis zum Thränen reizte. (Schluss folgt.) (Oesterr. Ztschr. **24**. 444.)

Zur Hauer'schen Methode der Aufschliessung des Lepidoliths, von Fr. Stolba. Die Methode v. Hauer's zur Aufschliessung des Lepidoliths besteht bekanntlich darin, dass man das Lepidolithpulver mit etwa dem halben Gewichte feinzertheilten Gypses innig mengt, und etwa 3 Stunden lang bis zum Zusammensintern, nicht aber bis zum Schmelzen, erhitzt. Eine kleine Abänderung dieser Methode macht es möglich, beim Erhitzen die Anwendung der Schmelztiegel gänzlich zu umgehen und die abgehende Wärme der Heitzungen der Laboratorien zum Aufschliessen nutzbar zu machen. Sie besteht ganz einfach darin, dass man das (trockene) Lepidolithpulver mit

dem halben Gewichte gebrannten Gypses mengt, und hierauf so viel Wasser zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht, aus dem man Kuchen von passender Grösse formt. Da diese ziemlich rasch erhärten, so wendet man hierzu jeweilig nur so viel des Gemisches an, dass man bequem formen kann, und geschieht dieses Formen am Besten auf einer Papierunterlage mit Hülfe eines Spatels. Man giebt diesen Kuchen die Form eines Rechteckes mit abgerundeten Ecken, etwa von 15 Centimtr. Länge, 12 Cmtr. Breite und 4 Cmtr. Dicke. Diese Kuchen werden nach dem Erstarren an einen heissen Ort gebracht, damit das Krystallwasser des Gypses allmälig entweichen könnte, was in einigen Stunden erfolgt, und können hierauf ohne Weiteres in einer geeigneten Feuerung bis zum Zusammensintern erhitzt werden. Man legt die Kuchen je nach der Einrichtung der Feuerung einzeln, oder zu mehreren der Art ein, dass sie die gerade nothwendige Hitze erhalten und wendet selbe zu diesem Behufe auch zeitweilig um. Es gelingt bei einiger Vorsicht ganz gut, das Zusammensintern zu erzielen, ohne dass die Masse in Fluss geräth, namentlich, wenn man die Stücke von den Seiten der Feuerung aus erhitzt. Da hierbei das Brennmaterial mit der sulphathaltigen Masse in Berührung kommt, so ist die Bildung von Sulphiden nicht zu verhindern, was aber eher von Nutzen ist, da später das Eingehen grösserer Mengen von Eisen und Mangan in die Lösung verhindert wird. Nachdem die Kuchen etwa 2 Stunden lang erhitzt worden waren, werden selbe herausgenommen, und nach dem Erkalten pulverisirt. Dieses Pulver tritt bekanntlich bei der Behandlung mit heissem Wasser, welche am Besten längere Zeit dauert, das meiste Lithium, Caesium, Rubidium und Kalium in Form von Sulphaten an das Wasser ab, und kann die Lösung, welche ausserdem Calciumsulphat und Sulphide enthält, nach einer der bekannten Methoden weiter verarbeitet werden. (Böhm. Ges. d. W. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

Ueber einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren, von Edm. Reutlinger und A. v. Urbanitzky. Die Verff. haben sogenannte Wüllner'sche Röhren mit verschiedenen Gasen gefüllt und zunächst die in einer früheren Mittheilung erwähnte Umwandlung der Anziehung in Abstossung durch höhere Verdünnungsgrade untersucht. Die Experimente wurden mit Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure angestellt. Es bestätigte sich, dass bei allen diesen Gasen zwischen 4—12 Mmtr. die elektrische Lichtsäule angezogen, dagegen zwischen 1—2 Mmtr. abgestossen wird. Zwischen beiden Erscheinungen liegt eine Zwischenstufe, wo weder Anziehung noch Abstossung bemerklich ist. Für das erste Auftreten einer bemerklichen Abstossung konnte man aber um so weniger bei den verschiedenen Gasen einen und denselben Verdünnungsgrad finden, als ja die Abstossung und Anziehung sich auch abhängig von der Stromstärke zeigte, und z. B. eine Lichtsäule, welche sich indifferent gegen den Finger verhielt, durch das Einschalten eines Widerstandes zum deutlichen Zurückweichen vor dem Finger gebracht wurde. Da nun die Gase in der Röhre selbst einen verschiedenen Widerstand leisten, müsste, um die Angaben vergleichbar zu machen, zugleich die Stromstärke berücksichtigt werden. Letztere hat sich als vom grössten Einflusse erwiesen, doch haben die Vff. für diesen Einfluss bisher nur zahlreiche seiner Zeit mitzutheilende Resultate, aber kein allgemeines Gesetz ermittelt. Sie werden letzteres zu erforschen suchen. Setzt man die Verdünnung unter 1 Millimtr. fort, so entwickeln sich in allen beobachteten Fällen mit der Verdünnung einige wenige breite und in ihrer Lage, soweit die Beobachtung reicht, beharrende Schichten, welche entweder gar nicht oder doch nur bei einem durch eingeschaltete Widerstände sehr geschwächten Inductionsstrome vor dem Finger zurückwichen. In Folge dieses Umstandes zeigt also die Abstossung bei der Verdünnung ein gewisses Maximum, welches bei noch weiterer Verdünnung wieder abnimmt. Einen Theil der Versuche stellte man mit einer etwas weiteren und keinen capillaren Theil besitzenden Röhre an, welche so gewissermassen zwischen den Geissler'schen Röhren und dem sogenannten elektrischen Ei die Mitte hielt. Schon als die Verff. sich noch der zweistiefeligen Ventilluftpumpe bedienten, hatten sie mit einem elektrischen Ei und atmosphärischer Luft experimentirt und ein deutliches Zurückweichen des in der Mitte des Eies sichtbaren Lichtschwalles von der aus der Ferne genäherten Hand gesehen. Bei fünf und mehr Centimtr. Entfernung zwischen der Hand und der Glaswand des Eies war das Zurückweichen sehr deutlich, welches aber bei Berührung des Glases in eine Anziehung, wenigstens dem Anscheine nach, überging. Als man bei der Geissler'schen Luftpumpe mit der erwähnten weiten Röhre experimentirte, zeigten sich zunächst, wenn der Inductionsstrom in üblicher Weise hindurchging, ganz ähnliche Erscheinungen, wie in Wüllner'schen Röhren, insbesondere ging auch hier bei grösserer Verdünnung die Anziehung in die Abstossung über. Die auffälligsten Abstossungen bekam man aber, wenn man nur einen Pol des Ruhmkorffapparates mit einer Drahtelektrode der Röhre und den anderen ableitend mit der Erde verband. Diesfalls war in der Röhre eine Lichterscheinung bemerklich, welche allerdings erst bei höheren Verdünnungsgraden heller leuchtete, dann aber die Abstossungserscheinung besonders deutlich und bei einem Abstande von mehreren Centimtrn. zwischen der Hand und der Glaswand der Röhre zeigte. Sie war, je nachdem der positive oder der negative Pol des inducirten Oeffnungsstromes mit dem Drahte verbunden war, von wesentlich verschiedenem Aussehen und auch die Stärke der Abstossung war im letzteren Falle viel beträchtlicher als im ersteren. Diese Abstossung wuchs, je weiter die Verdünnung getrieben wurde, und war am stärksten bei dem höchsten erreichten Verdünnungsgrade, beiläufig 0,2 Millimtr. Der besonders günstige Erfolg dieses Experimentes veranlasste, die Drahtelektrode der Röhre in leitende Verbindung mit dem Conductor einer zweischeibigen Winter'schen Elektrisirmaschine zu setzen und auch

in diesem Falle sah man bei sehr starker Verdünnung ein Zurückweichen des positiven Büschellichtes. Versuche, um die wichtigen principiellen Folgerungen zu prüfen, zu denen die Erscheinungen bei dem ungeschlossenen Strome Anlass geben, befinden sich bereits in Vorbereitung. Hier dürfte auch der Ort sein, zu erwähnen, dass eine genäherte Ebonitplatte in allen untersuchten Fällen weder anziehend noch abstossend wirkte.

Die auffallende Aehnlichkeit, welche sich zwischen der Lichterscheinung im ungeschlossenen Strome bei sehr grosser Verdünnung und den *Abbildungen von Kometen* zeigt, und die grosse Entfernung, in welcher gerade in diesem Falle die Abstossung des genäherten Leiters noch wirkt, mahnten neuerdings an die schon in einer früheren Mittheilung berührte Frage, ob man es nicht bei der hier in Rede stehenden Abstossung eben mit jener Kraft zu thun habe, welche die Kometenschweife von der Sonne zurückweichen mache. Dass die Verdünnungsgrade, bei denen man hier die besten Resultate erhält, bei 0,2 Mmtr. liegen, ist einer solchen Annahme nur günstig. Ferner zeigte bei jenen in der Sammlung der zweiten physikalischen Lehrkanzel vorräthigen Geissler'schen Röhren, in welchen das Zurückweichen der elektrisirten leuchtenden Gassäulen vor dem genäherten Leiter zuerst wahrgenommen wurde, dasjenige, was leuchtete, mit dem Spectroskope untersucht, auf einem wenig hellen Hintergrunde deutlich jene drei Spectralbanden, welche das Spectroskop auch in der Leuchtgasflamme nachwies, und welche man gewöhnlich als ein Kohlenstoffspectrum bezeichnet, die aber nach VOGEL auch das Spectrum von Kometen gebildet haben. Bedenkt man überdies, dass die Abstossung, um die es sich hier handelt, von dem abstossenden Körper an und für sich nur die leitende Beschaffenheit, aber keine freie positive oder negative Elektricität verlangt, so wird man die Hoffnung nicht ungerechtfertigt finden, dass für die bereits von mehreren bedeutenden Astronomen ins Auge gefasste elektrische *Theorie der Kometenschweife* und ihrer Repulsion, die hier in Rede stehenden Versuche von Bedeutung sein werden.

In mehreren Röhren zeigten sich schon bei dem Barometerstande von 20 Mmtr., bei welchem zu beobachten begonnen wurde, deutliche Schichten, und indem man sodann verdünnte, konnte man den Zusammenhang zwischen der Zahl der Schichten und der Verdünnung prüfen. Es stellte sich dabei heraus, dass, so lange die chemische Beschaffenheit der leuchtenden Gassäule und die übrigen Umstände mit Ausnahme der Dichtigkeit als unverändert angenommen werden dürfen, die Zahl der Schichten im Verhältnisse der Verdünnung abnimmt, oder mit anderen Worten, dass das Intervall vom Mittelpunkte einer hellen Schichte bis zu dem der nächsten proportional der Verdünnung wächst. Dieses Gesetz dürfte entweder genau oder doch wenigstens in grosser Annäherung gelten, denn soweit die Beobachtung der Vff. reichte, erschien es als richtig. Einen sehr grossen Einfluss auf die Zahl und Deutlichkeit der Schichten hat auch die Stromstärke, ja man kann durch Veränderung derselben aus geschichtetem Lichte ungeschichtetes machen und umgekehrt. Durch weitere Untersuchungen wird es wohl auch hier gelingen, eine einfache, gesetzmässige Beziehung angeben zu können. Die in einer früheren Mittheilung über die in Frage stehenden Erscheinungen ausgesprochene Vermuthung, der Magnet vermehre die Schichten durch Verdichtung, wird durch die nun beobachtete Vermehrung der Schichten, proportional der Dichtigkeit, bestätigt.

In einer früheren Mittheilung ist schon erwähnt, dass bei Füllung der Röhre mit Sauerstoff der sogen. dunkle Raum in graugrünem Lichte erschien. Dieses graugrüne nebelartige Licht haben die Verff. unter Anwendung der Geissler'schen Luftpumpe bei Füllung mit Sauerstoff in der ganzen Wüllner'schen Röhre, den capillaren Theil allein ausgenommen, erhalten und fanden dasselbe von einem sehr lebhaften Nachleuchten begleitet. Die Beobachtungen, die sie hierbei machten, dürften besser mit SARRASIN's als mit MORREN's Erklärung nachleuchtender Geissler'scher Röhren stimmen. Das Nähere hierüber muss der späteren, ausführlichen Mittheilung vorbehalten bleiben. Das Gleiche gilt sowohl von den Details der so eben in ihren Hauptresultaten geschilderten Versuche, als auch von den zahlreichen wahrgenommenen Nebenerscheinungen von grösserer und geringerer Wichtigkeit. Hierher gehören: dass das soeben erwähnte graugrüne Licht bei mit Sauerstoff gefüllten Röhren weder angezogen noch abgestossen wird, dass bei grösseren Verdünnungen sich eine helle Spirale, um die positive Drahtelektrode gewunden, entwickelt, dass an der Spitze dieser Drahtelektrode ein sternähnlicher, sehr heller Punkt bei Füllung der Röhre mit einer Kohlenstoffverbindung auftritt, dass das gelbgrüne Licht im Glase, welches früher besprochen wurde, ein steter Begleiter höherer Verdünnungsgrade ist, dass in sehr vielen Fällen der sogenannte dunkle Raum fehlt, dass der lange fortgesetzte Strom eine stoffscheidende Wirkung ausübt und andere mehr. (Wien. Anz. 1876. 155.)

Technische Notizen.

Edward's neues Druckverfahren. Nach diesem Verfahren wird die belichtete Gelatineplatte nicht mit gefärbtem Firnisse, sondern mit farbigem Wasser bedeckt. Die vor der Einwirkung des Lichtes bewahrten Stellen der Gelatine saugen das farbige Wasser auf, die belichteten stossen es ab. Von einer derartig behandelten Gelatineschicht wird ein Abdruck auf Papier übertragen, welches vorher mit einer passenden Beize getränkt wurde. Zur Bereitung der Gelatineschicht löst man 15 Th. Gelatine und 1 Th. dichromsaures Kali in 100 Th. heissen Wassers; diese Lösung vertheilt man auf einer Schieferplatte. Nach dem Trocknen belichtet man die Schicht unter einem Diapositive, dann wäscht man sie mit kaltem Wasser aus, bis sie kein dichromsaures Kali mehr enthält. Auch kann man mit Chromalaunlösung Zeichnungen auf die Schicht bringen. Diese Gelatineschicht wird mit der Auflösung eines Farbstoffes bedeckt, und der Ueberschuss wird auf geeignete Weise entfernt. Das Papier oder derjenige Stoff, worauf man drucken will, wird damit zusammengepresst und nimmt die Farbe auf; und zwar nur aus den nicht belichteten Stellen, denn die belichteten sind hart und stossen wässerige Flüssigkeiten ab. Verlangt der betreffende Farbstoff zur Fixirung eines Beizmittels, so wird dieses in geeigneter Weise aufgetragen. Doch muss muss man nur solche Farben und Beizen in Anwendung bringen, die nicht schädlich auf die Gelatineplatten wirken. Als Beispiele von Recepten führt Verf. folgende drei auf: 1. Beize für das Papier: Auflösung von 1 Th. Zinnchlorür in 9 Th. Wasser. Zum Ueberziehen der Gelatineschicht: gesättigte Auflösung von Blauholzextract. 2. Gesättigte Auflösung von Anilinpurpur, für sich, oder mit Zinnchloridbeize. 3. Chlorkobalt 1 Th., Wasser 10 Thle. Das Bild erscheint in diesem Falle erst durch Erwärmung und verschwindet beim Kaltwerden, kann aber stets durch Wärme wieder entwickelt werden. (Phot. Arch. 17. 134.)

Manganstahl, von Gautier. In den letzten Jahren hat man es versucht, mit „Stahl" auch gewisse Legirungen zu bezeichnen, in denen der Kohlenstoff durch verschiedene einfache Stoffe, wie z. B. Wolfram, Chrom, Silicium, Bor, Mangan etc. ersetzt wird. Experimente haben nun gezeigt, dass eine derartige Verallgemeinerung dieses Begriffes gerechtfertigt erscheint. Bei der Annahme, dass Schmelzarbeit, Streckbarkeit und die Fähigkeit sich in höherem Maasse härten zu lassen, die Haupteigenschaften des Stahles sind, ergiebt sich, dass Manganstahl wirklich besteht. Als Beleg dafür kann die folgende Analyse angegeben werden:

Kohlenstoff 0,38, Mangan 1,38 und Eisen 98,24.

Im Bruche ist dieser Stahl von einem feinen Korne, weisslichgrau und sehr glänzend. Beim kalten Aushämmern lässt er sich zwar in geringem Maasse ausstrecken, reisst jedoch an den Kanten; wenn rothwarm, ist er so dehnbar wie Eisen und sehr weich, bei Weissglühhitze kann er leicht geschmiedet und ohne künstliche Mittel geschweisst werden. Wenn er im lichtrothen Zustande im Wasser getempert wird, so schuppt sich dessen Oberfläche ab und wird so hart wie Quarz; er wird gebrechlich (spröde?), sein Bruch wird glänzender, fast ganz weiss und verliert den blauen Schimmer. Es sind dieses, wenn Vf. nicht irrt, die Eigenschaften des wirklichen Stahles. Wenn Mangan nicht in dieser Verbindung wäre, so würde vermöge der kleinen Quantität Kohlenstoff dieser Stahl in die weichen Qualitäten einzureihen sein, die wohl durch Ferromangan, nicht aber durch Spiegeleisen erzeugt werden können. Es ist dieser deshalb ein neuer Körper, der berufen erscheint, in der Metallurgie eine hervorragende Stellung einzunehmen. Setzt man voraus, dass bei dem Bessemer- oder Siemens-Martin-Process den Materialien von gewöhnlicher Reinheit $1^1/_2$ p. c. Mangan dadurch beigefügt wird, dass man hochprocentiges Ferromangan, z. B. solches von 60 bis 75 p. c. Mangan verwendet, so hat die Erfahrung gezeigt, dass nur ein halbes Procent Mangan zur Reduction des Eisenoxydes nothwendig ist und dass 1 p. c. Mangan mit blos 0,2 Kohlenstoff in dem Metalle zurückbleibt. Folgende Resultate wurden bei Festigkeitsproben mit vier verschiedenen Chargen dieses Metalles bei einem Mangangehalte von 1 p. c. erhalten:

	Tonnen auf den Quadratzoll			
	A	B	C	D
Elasticitätsgrenze	18,4	18,1	18,8	21,7
Bruchbelastung	35,1	34,6	34,0	37,1
Ausdehnung in Procenten bei 8 Zoll Länge	20,0	21,0	20,0	21,77
Ausdehnung in Procenten bei 4 Zoll Länge	25,25	25,3	25,0	28,80

Dieses Metall kann, wenn es bei Kirschrothhitze im Wasser getempert wird, im Durchschitte einer Belastung bis zu 48 bis 50 Tonnen auf den Quadratzoll widerstehen und wird bei einer Länge von 8 Zoll um 4 p. c. ausgedehnt. Seine wichtigste Eigenschaft ist die grosse Widerstandsfähigkeit gegen Stösse. Wagenachsen z. B. haben bei der Erprobung Biegungen bis zu der Grösse von 5 Zoll zu ertragen und müssen dann in ihre ursprüngliche Lage wieder zurückkehren, wobei deren Durch-

messer an der Stelle, wo das Fallgewicht einwirkt, 4 Zoll beträgt. Dieses ist, wie es die Fabrikanten wohl wissen, eine sehr schwierige Aufgabe, der nur ein gutes Material gewachsen ist. — Wenn sich ein Procent Mangan in dem, in oben angegebener Weise erzeugten Stahle befindet, so widersteht derselbe dieser Probe nicht blos ein, sondern mehrere Male, indem die Achse stets in ihre alte Stellung zurückspringt. Obwohl die verschiedenen Verwendungen, die dieses Metall finden dürfte, noch nicht bekannt sind, so ist doch zu ersehen, dass es besondere Vorzüge besitzt.

Der verständigen Mengung und Behandlung der verschiedenen dem Menschen zu Gebote stehenden Grundstoffe wird in Zukunft mehr Aufmerksamkeit gezollt werden, während gegenwärtig nur Weniges darüber bekannt ist. Mangan ist derjenige unter den Grundstoffen, der am leichtesten zur Mischung verwendet werden kann, er wird in grosser Menge gefunden und ist von besonderer Wirksamkeit. (The Iron and Coal Tuades Rev. 1876; Oesterr. Ztschr. **24.** 380.)

Infusorienerde (Kieselguhr) als ein vorzügliches Putz- und Reinigungsmittel für Glasplatten, Gefässe u. dergl., insbesondere zu photographischen Zwecken, nach Grüne. Die Infusorienerde, welche in der Lüneburger Heide gefunden wird (Adr. Gebrüder Grüne und Hagemann, Unterlüss bei Eschede), besteht aus mikroskopisch kleinen Panzern und Panzertheilen von Infusorien, aus reiner Kieselsäure, und bildet eine leichte, poröse, unverbrennliche, unschmelzbare, mehlartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur von den verschiedensten Chemikalien nicht angegriffen wird. Dieselbe kommt geschlemmt in den Handel u. putzt, mit Wasser angefeuchtet, Glasplatten ganz vorzüglich, so dass selbst ganz fettige ohne besonderes Abwaschen schnell in brauchbaren Zustand gesetzt sind.

Die Wirkung beruht theils in der feinsten Zertheilung, theils in der ungemein grossen Absorptionskraft der Infusorienerde, dieselbe nimmt mehr als das doppelte Gewicht an Flüssigkeiten auf, ohne zu zerfliessen und gewährt diese Eigenschaft andererseits das Mittel in Fällen, wo es erforderlich ist, Säuren, Alkalien und sonstige Lösungen zur Reinigung zu verwenden, diese statt im flüssigen Zustande, gewissermaassen im festen zu benutzen, wodurch die Uebelstände des Spritzens, Ueberlaufens etc. vermieden und eine grössere Oekonomie erreicht wird. Für diese Zwecke hat man die Infusorienerde einfach mit den betr. Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure, Ammoniak, Alkohol etc. zu tränken; die Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien gestattet dies in Vorrath zu thun, wie denn auch die Infusorienerde aus letzterem Grunde auf kein Bad, in welches sie eingetragen werden sollte, einen Einfluss übt. Zum Reinigen der Schalen, Gläser, Flaschen genügt in der Regel einfaches Ausreiben, resp. Schütteln mit angefeuchteter Infusorienerde; bei Verunreinigung von festen Fetten, Harzen feuchtet man die Erde je nach Bedürfniss mit Alkohol, Benzol, Aether etc. an. Das grosse Volumen bei dem billigen Preise macht die Infusorienerde zu einer schätzbaren Unterlage, um abtropfende, überlaufende und spritzende Flüssigkeiten aufzusaugen und am Ausbreiten zu verhindern, ebenso zu einem Mittel, um beim Zerbrechen und Umwerfen von Gefässen auslaufende Flüssigkeiten durch Ausschütten sofort aufzusaugen und auf den kleinsten Kreis zu beschränken. Die Wirkung übertrifft die des Saugpapieres bei Weitem. (Phot Mitth.; Phot. Corr. 1876; Polyt. Notizbl. **31.** 262.)

Zur Prüfung des Schellacks, von H. Hager. Nur die dunkelfarbigen u. die geringeren Sorten Schellack kommen mitunter mit Colophon verfälscht in den Handel. Zur Bestimmung desselben werden 5,0 Schellack zu einem Pulver zerrieben, in einem Glaskölbchen einige Male mit 15,0 Petroleumbenzin ausgekocht, der abgegossene Benzinauszug eingedampft u. der Verdampfungsrückstand gewogen. Was dieser mehr als 10 p. c. von der Menge des Schellacks beträgt, ist Colophon oder ein ähnliches Harz. Oder man kocht in einem geräumigen Glaskölbchen 2,5 des zerriebenen Schellacks mit einer Lösung von 2,5 Aetzkali in 50,0 Wasser bis zur Lösung, giesst diese in einen Reagircylinder und stellt sie einige Stunden bei Seite. Bei gutem Schellack erhält man eine rothe, gegen Lampenlicht gehalten, durchsichtige Lösung, welche an ihrer oberen Schicht beim sanften Schütteln leicht zu zertheilende trübe Theile enthält. Bei mit Colophon oder einem ähnlichen Harze verfälschten Schellack hat die Lösung in der Ruhe einen dichteren, durch sanftes Schütteln nicht leicht zu zertheilenden Bodensatz gebildet. Dieser kann mit Wasser abgewaschen und in 2,5 procentiger Salzsäure gekocht werden. Nach dem Erkalten wird er geschmolzen, von Feuchtigkeit befreit und gewogen. Sein Gewicht mit 1,25 multiplicirt giebt annähernd den Colophongehalt im Schellack an. (Pharm. Centralh. **17.** 346.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

N= 47. Chemisches 22. November 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Versuche über Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren. Ausgeführt auf der Versuchsstation Proskau unter Mitwirkung von KELLNER, SCHRODT und WIMMER, von H. WEISKE. — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Melde, Ueber die *Transversalschwingungen flüssiger Lamellen.* (Poggend. Ann. **159.** 275.)

H. Krüss, Notiz über ein *Radiometer-Experiment.* (Pogg. Ann. **159.** 332)

Reuleaux, Ein interessanter *aërostatischer Versuch.* (Pogg. Ann. **159.** 165.)

A. Winkelmann, Ueber die *Abhängigkeit der spec. Wärme des Quecksilbers* von der Temperatur. (Pogg. Ann. **159.** 152.)

C. Neumann, Ueber *die Anzahl der elektrischen Materien.* (Pogg. Ann. **159.** 301.)

V. v. Lang, Zur *Theorie der Doppelbrechung.* (Pogg. Ann. **159.** 168.)

H. C. Vogel und **O. Lesse,** Ueber die *Photographie der weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums.* (Pogg. Ann. **159.** 297.)

A. Mouchot, *Industrielle Anwendung der Sonnenwärme.* Vf. hat der Pariser Akademie einen kleinen Sonnen-Destillirapparat vorgezeigt, welcher leicht zur Thätigkeit zu bringen und zu transportiren ist. Der Spiegel desselben hat 50 Cmtr. Durchmesser und der Kessel fasst 1 Lit. Wein, welcher im directen Sonnenlichte nach ½ Stunde zum Sieden kommt. Der Alkoholdampf entweicht durch eine Röhre, die in der Achse des Kessels liegt und geht durch den Fuss des Spiegels in die Kühlschlange, wo er sich condensirt. Dieser Fuss ist ein Gasbahn, versehen mit einer Coulisse u. einer Pressschraube, wodurch sich der Spiegel leicht so stellen lässt, dass die Sonnenstrahlen immer direct auf den Kessel treffen. Der Branntwein, der auf diese Weise gewonnen wird, ist von angenehmem Geschmacke, von welchem Weine er auch kommen möge, und besitzt ein an Kirsch erinnerndes Aroma. Füllt man den Kessel mit Wasser und schaltet zwischen dem Dampfrohre und der Kühlschlange ein Gefäss ein, in welches man riechende Blätter oder Blumen bringt, so lassen sich auf diese Weise leicht die ätherischen Oele daraus gewinnen. Endlich bemerkt Vf., dass dieser Apparat auch ausreicht, um mittels einer kleinen „amerikanischen Küche" Hülsenfrüchte weich zu kochen. (C. r. **83.** 655.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Kommrath, Beitrag zur *Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1392.)

H. Kolbe, *Zeichen der Zeit.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 268.)

H. C. Dibbits, Ueber die *Zersetzung einiger Ammoniumsalze in wässeriger Lösung durch Kalium- und Natriumsalze.* (Ztschr. anal. Chem. **15.** 245; C.-Bl. 1876. 162.)

Pfaundler, Das *Princip der ungleichen Moleculazustände,* angewendet zur Erklärung der übersättigten Lösungen, der überschmolzenen Körper, der Siedeverzüge, der spontanen Explosionen und des Krystallinischwerdens amorpher Körper. (Wien. Sitzungsber. **73.** 574; C.-Bl. 1876. 353.)

E. Chevreul, Ueber die *Capillaraffinität.* Vf. erinnert in der Einleitung dieser Arbeit

an zahlreiche Versuche, die von ihm in sehr früher Zeit (die ersten im Jahre 1809) ausgeführt worden sind, um die Wirkungen der von ihm sogen. Capillaraffinität darzuthun. Dann theilt er die Resultate einiger neuer Versuche mit, welche sich auf die Wirkungen von Masicot oder Bleiglätte auf Kalk-, Strontian- und Barytwasser beziehen. 100 Grm. Kalkwasser mit 0,125 Grm. Kalk wurden 72 Stunden lang mit 10 Grm. gepulverter Bleiglätte in Berührung gelassen; nach Ablauf dieser Zeit hatte die Bleiglätte 0,115 Grm. Kalk durch Capillaraffinität fixirt und die 10 Mgrm. Kalk, welche in Lösung geblieben waren, hatten 7 Mgrm. Bleiglätte gelöst. Nach Verlauf eines ganzen Monates hatten sich diese 10 Mgrm. Kalk auf 6,25 Mgrm. reducirt. — 100 Grm. *Strontianwasser*, welche 0,645 Grm. Strontian enthielten, wurden mit 10 Grm. gepulverter Bleiglätte in Berührung gelassen und hatten nach 72 Std. an letztere 0,625 Grm. Strontian abgegeben; die 20 Mgrm. Strontian, welche in Lösung geblieben waren, hatten 10 Mgrm. Bleiglätte gelöst. Nach einem Monate hatte sich die Menge der Bleiglätte um mehr als die Hälfte vermindert, während die des Strontians constant geblieben zu sein schien, doch ist Vf. über dieses Resultat nicht so sicher wie über das erste. 100 Grm *Barytwasser* mit 3,115 Grm. Baryt blieben 72 Stunden lang mit 10 Grm. gepulverter Bleiglätte und hatten nach Ablauf dieser Zeit 1,725 Grm. Baryt durch Capillaraffinität an die Bleiglätte abgetreten; 1,390 Grm. waren in Lösung geblieben und hatten 0,455 Grm. Bleiglätte gelöst, und nach einem Monate war die Barytlösung auf 1,277 Grm. Baryt und 0,231 Grm Bleiglätte reducirt. Hieraus schliesst Vf. Folgendes. Jedes Mal, wenn ein Niederschlag A im Vergleiche mit einem Körper B, welcher für sich allein durch einen Körper C, welcher den Körper A fällt, nicht präcipitirt wird, so kann der Niederschlag durch Capillaraffinität mehr oder weniger von dem Körper B aus der Flüssigkeit mit niederschlagen. Eisenoxydhydrat z. B. kann eine kleine Menge Kalk aus der Flüssigkeit, in der es sich gelöst befunden hat, mit niederschlagen; das Gleiche gilt für Thonerde, phosphorsauren Kalk etc., und ein gleichfalls hierher gehörender sehr häufiger Fall ist der, wenn man einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, erdigen oder metallischen Phosphaten etc. in Flüssigkeiten erzeugt, welche organische Farbstoffe enthalten, in welchem Falle diese Niederschläge durch Capillaraffinität gefärbt erscheinen. Im Jahre 1810 benutzte Vf. Bleiglätte zur Entfärbung einer wässerigen Lösung von Campecheholz. (C. r. **83**. 682.)

4. Organische Chemie.

J. J. Coquillion, Ueber die *Grenzen der Explosionsfähigkeit von Sumpfgasgemengen* und über *neue Eigenschaften des Palladiums*. Mit kleinen Mengen Sumpfgas und Luft, wie man dieselben im Laboratorium zur Verfügung hat, lassen sich nur schwer stärkere Explosionen hervorbringen. Mischt man 1 Thl. Sumpfgas mit 7, 8 oder 9 Thln. Luft, so kann man eine rothglühende Eisenstange oder eine weissglühende Platinspirale eintauchen, ohne dass die Explosion eintritt, und das Metall hört bald auf zu glühen. Nähert man dem Gemenge eine Flamme, so entzündet es sich ohne wahrnehmbare Explosion. Davy bediente sich zu seinen Experimenten einer ziemlich weiten Glasröhre, welche er mit dem Gemenge füllte und verkehrt über eine Kerze hielt: auf diese Weise bestimmte er die Grenzen, zwischen welchen das Gemenge explosionsfähig ist. Wenn man statt der Kerzenflamme den elektrischen Funken anwendet, so lassen sich die Grenzen genauer feststellen. Vf untersuchte auf diese Weise im Eudiometer folgende Gemenge: 1 Thl. Sumpfgas u. 5 Thle. Luft explodiren nicht; der Funken erscheint bläulich. 1 Sumpfgas und 6 Luft explodiren mit schwachem Rucke; dies ist die unterste Grenze, bei der die Explosion eintritt. 1 Sumpfgas und 7, 8 oder 9 Luft explodiren mit einem schwachen kurzen Knall; durch eine Kerze werden diese Gemenge ohne wahrnehmbare Detonation entzündet. Die Explosion tritt auch noch ein bei 1 Thl. Sumpfgas u. 12, 13, 14 oder 15 Thln. Luft, aber immer schwächer. 1 Thl. Gas endlich und 16 Thle. Luft geben nur noch eine kaum wahrnehmbare Erschütterung Dies ist die zweite Grenze der Explosionsfähigkeit. — Vf. hat schon früher angegeben, dass Palladium in einem Gemenge von Sumpfgas und Luft keine Explosion hervorbringt, wenn man es rothglühend macht; es findet nur eine Verminderung des Gasvolumens Statt. Um zu versuchen, ob diese Wirkung auch mit 2 Thln. Sauerstoff und 1 Thl. Sumpfgas eintritt, brachte Vf. ein solches Gemenge in eine Röhre, in welcher ein Palladiumdraht eingeschmolzen war u. brachte letzteren durch 2 Bunsen'sche Elemente zum Glühen; das Gasgemenge verschwand rasch, ohne dass eine Detonation eintrat; dasselbe Gemenge, in einer kleinen Glasröhre durch eine Flamme entzündet, gab eine sehr lebhafte Explosion. Der Versuch wurde mit weissglühendem Palladiumdrahte wiederholt und gab dasselbe Resultat. — Aus diesen Versuchen kann man schliessen, dass die Explosion eines Sumpfgasgemenges innerhalb viel weiterer Grenzen Statt finden kann, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt, nämlich in dem Verhältnisse von 6 bis 16 Thln. Luft auf 1 Thl. Gas. Ferner ergiebt sich daraus, dass das Palladium in einem der explosivsten Gemenge, welche man kennt, ohne Gefahr rothglühend und selbst weissglühend gemacht werden kann. Die Verbindung der Gase findet nur unter ruhiger Contraction des Volumens Statt. (C. r. **83**. 709.)

Aug. Vogel, Ueber die *Entfärbung der Jodstärke*. Bekanntlich verliert eine Lösung

Temperatur, bei welcher die Entfärbung eintritt, ist abhängig von der Concentration der Lösung: ist diese verdünnt, so findet sie schon bei +72°C. Statt, ist sie aber concentrirter, so verschwindet die Farbe erst bei +90°C. Beim Erkalten kommt die Farbe wieder zum Vorschein. Für diese Reaction als Vorlesungsversuch eignet sich besonders eine kalt bereitete Lösung von Amylon, wie man sie nach einer früheren Angabe des Vf's. erhält (1874. 99), wenn man weisse Oblaten mit kaltem destillirten Wasser übergiesst und kurze Zeit stehen lässt. Die filtrirte Flüssigkeit ist vollkommen klar und nimmt durch Zusatz von Jodwasser eine tiefblaue Färbung an. Diese verschwindet schon bei schwachem Erwärmen und tritt alsbald wieder beim Abkühlen hervor, indem man den Glaskolben, in welchem der Versuch ausgeführt worden, in kaltes Wasser eintaucht. Die Entfärbung einer blauen Jodstärkelösung durch Erwärmen hängt mit einer theilweisen Verflüchtigung des Jodes zusammen. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man über die in einem Glaskolben kochende Flüssigkeit ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier bringt; es färbt sich sogleich blau. Nach längerem Kochen hört die Jodentwickelung auf, ein über die Oeffnung des Kochkolbens gehaltenes Kleisterpapier reagirt nicht mehr und beim Erkalten der Flüssigkeit kommt die Farbe nicht wieder zum Vorschein. Man sollte daher glauben, das Jod sei durch Aufkochen gänzlich ausgetrieben; dies ist aber nicht der Fall. Durch Zusatz von Salpetersäure, Chlor etc. wird die blaue Farbe wieder hervorgerufen. Da die Farbe der längere Zeit gekochten Flüssigkeit beim Abkühlen nicht wieder auftritt, so scheint das Jod auf Kosten des Wassers in ein Gemisch von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure übergegangen zu sein, die durch die angegebenen Substanzen wieder zersetzt werden. Die Angaben in Lehrbüchern der Chemie, dass durch fortgesetztes Kochen das Jod vollständig ausgetrieben und die Stärke frei werde, hat Vf. nicht bestätigt gefunden. Eine Jodstärkelösung zeigte auch nach anhaltendem Kochen, wobei das verdampfte Wasser immer wieder erhitzt wurde, durch Zusatz von Salpetersäure eine blaue Färbung. Wenn die durch Aufkochen entfärbte Jodstärkelösung bis zur Trockne abgeraucht wird, so bleibt ein durchscheinender hornartiger Rückstand. Auch dieser sogar färbte sich blau beim Benetzen mit Salpetersäure. Jedenfalls scheint hier die Stärke mit dem Jod eine sehr feste, vielleicht eine constant chemische Verbindung eingegangen zu sein und es wäre nicht ohne Interesse, das Jod in dieser Verbindung quantitativ zu bestimmen. Vf. hofft bei einer anderen Gelegenheit hierauf zurückkommen zu können.

Die Lösung der Jodstärke verliert ihre Farbe durch den Einfluss des Sonnenlichtes. Die Entfärbung geht hier ähnlich wie beim Erwärmen schneller vor sich mit verdünnter, als mit concentrirter Lösung. Auch die durch Sonnenlicht entfärbte Jodstärkelösung wird durch Salpetersäure wieder blau. Im Dunkeln aufbewahrt hält sich die Farbe der Jodstärkelösung längere Zeit unverändert, verschwindet aber doch endlich. In einzelnen Fällen konnte beobachtet werden, dass die im Sonnenlichte theilweise veränderte Jodstärkelösung im Dunkeln einen tieferen Farbenton vorübergehend wieder annahm. Bekanntlich wird Dextrinlösung durch Jod röthlich gefärbt; diese röthliche Farbe zeigt dasselbe Verhalten wie die Jodstärkelösung: Entfärben durch Kochen, Wiederauftreten der Farbe beim Abkühlen etc. (N. Rep. Pharm. **25**. 565)

P. Champion und **H. Pellet**, *Zusammensetzung der Schiessbaumwolle.* Je nach dem Zustande der Cellulose und der Dauer ihrer Eintauchung in die Salpeterschwefelsäure erhält man Nitroproducte von verschiedener Zusammensetzung. Abel hat für die comprimirte Schiessbaumwolle, welche nach seiner Methode dargestellt wird, die Formel $C_{12}H_7O_7$, $3NO_5$ aufgestellt, wonach sie Trinitrocellulose sein würde. Die Vff. haben dieses Product nach der auf S. 744 beschriebenen Methode zur Bestimmung des Stickstoffes untersucht u. die Zusammensetzung gleich 26,18 C, 2,81 H, 12,78 N und 58,23 O gefunden, welche der Pentanitrocellulose von Pelouze $C_{24}H_{15}O_{15}5NO_5$ entspricht (ber. 26,23 C, 2,73 H, 12,75 N u. 58,29 O). Dieselbe Zusammensetzung hatte die von den Vff. dargestellte Schiessbaumwolle, sowie das „russische Collodium". (C. r. **83**. 709.)

R. Schiff, *Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Senföle.* Hierbei entstehen dieselben Sulphocarbaminsäureäther, welche A. W. Hofmann durch Erhitzen von Senfölen mit absolutem Alkohol auf 110°, im geschlossenen Rohre, erhalten hat. Setzt man zu *Phenylsenföl* alkoholisches Kali, so erwärmt sich das Gemenge ziemlich stark und nach einigem Stehen scheiden sich feine Nadeln ab. Nach Zusatz von angesäuertem Wasser dampft man zur Krystallisation ein. Es entstehen so weisse Krystalle von der Formel $\Theta{=}S{<}\begin{matrix}\Theta{-}C_3H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}$ Schmelzp. 65°. Mit *Allylsenföl* wurde ein analoges Resultat erzielt und zwar ist hier die Reaction so energisch, dass das Gemisch der Flüssigkeiten oft in starkes Sieden geräth. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1316.)

K. Garzarolli-Thurnlak, Zur Kenntniss der *Trichlorbuttersäure.* Vf. hatte im vor. Jahre von Schering eine beträchtliche Menge des interessanten Präparates erhalten, welches man nach den damals bekannten Untersuchungen von Krämer und Pinner (1870. 322) für

Crotonchloralhydrat hielt. Bald danach hat PINNER (S. 69) aus neueren Untersuchungen gefolgert, dass das vermeintliche Crotonchloral als das Chloral einer Butylverbindung anzusehen sei. Des Vf's. Untersuchungen haben zu einem ähnlichen Resultate geführt, weshalb er den Körper *Butylchloralhydrat* nennt. Durch Einwirkung von Chlor in statu nascendi (Kaliumchlorat und Salzsäure) wurde eine Säure gewonnen, welche sich bei näherer Untersuchung als Trichlorbuttersäure erwies. JUDSON (1870. 810) hielt die durch Einwirkung von Salpetersäure auf das vermeintliche Chloralhydrat erhaltene Säure für Trichlorcrotonsäure, obwohl seine analytischen Belege mehr zu Gunsten der Trichlorbuttersäure sprechen. Man könnte nun auf die Identität der so auf verschiedene Weise dargestellten Säuren ohne Weiteres schliessen, wenn nicht das Ergebniss der Analyse des Bleisalzes von JUDSON mit den Resultaten des Vf's. für das Salz der auf obige Weise dargestellten Säure in Widerspruch stände. Vf. hat zu diesem Zwecke das Butylchloralhydrat durch Salpeters. oxydirt und das Bleisalz der erhaltenen Säure dargestellt. Dasselbe erwies sich in allen Eigenschaften mit dem auf obige Weise erhaltenen identisch. Die Entstehung der Trichlorbuttersäure aus dem Butylchloralhydrate erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_5Cl_3O.H_2O + 2Cl = C_4H_5Cl_3O_2 + 2HCl.$$

Um zu entscheiden, ob die so gewonnene Trichlorbuttersäure identisch sei mit der von GOTTLIEB aus Citraconsäure erhaltenen Säure (1874. 35), versuchte Vf. aus der ersteren durch Erhitzen mit Kalilauge Dichlorcrotonsäure darzustellen. Das erhaltene Product bildete seideglänzende Krystallnadeln, die in ihren Eigenschaften, so weit die geringen Mengen der Substanz eine Beobachtung zuliessen, mit jenen, die GOTTLIEB für Dichlorcrotonsäure angiebt, übereinzustimmen schienen. (Ann. Chem. **182**. 181.)

In Bezug auf den letzt erwähnten Punkt giebt Vf. jedoch in einer späteren vorläufigen Mittheilung an, dass sich diese Säure in ihren physikalischen Eigenschaften und dem Krystallwassergehalte ihres Kalk- und Bleisalzes von der Gottlieb'schen Dichlorcrotonsäure unterscheidet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1209.)

Berthelot, Ueber die *Umwandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in gesättigte der Methanreihe.* Nach WREDEN erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Toluol (1875. 502) nicht den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$, sondern nur $C_{14}H_{14}$. B. vermuthet, dass WREDEN die früher von ihm angegebene Methode zur Umwandlung des Isoxylols in Hexahydroisoxylol (1874. 383) auch in dem vorliegenden Falle angewendet habe. Dieselbe bestand darin, das Isoxylol mit seinem 10fachen Gewichte Jodwasserstoff und ein wenig rothem Phosphor auf 180 oder 240° zu erhitzen. BERTHELOT's Methode dagegen verlangt die Anwendung der 80—100fachen Menge kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure und eine Erhitzung auf mindestens 275—280°. Auch muss die Anwendung des rothen Phosphors vollständig ausgeschlossen bleiben. Unter diesen Bedingungen, welche allerdings die Ausführung der Versuche ziemlich schwierig und gefährlich machen, erhält man immer die von dem Vf. früher angegebenen Resultate. — Hieran knüpft Vf. Bemerkungen über die Prüfung und Reinigung der so erhaltenen Kohlenwasserstoffe. (Bull. Soc. Chim. Par [N. S] **26**. 146.)

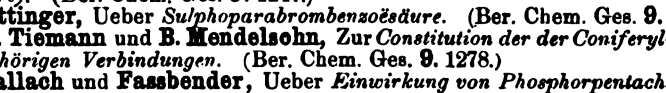
Ad. Baeyer, Ueber das *Phtalin und das Phtalideïn des Phenols.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1230.)

Th. Cöllen u. **C. Böttinger,** Ueber die *Sulphosäure der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1247.)

C. Böttinger, Ueber *Sulphoparabrombenzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1251.)

Ferd. Tiemann und **B. Mendelsohn,** Zur *Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1278.)

O. Wallach und **Fassbender,** Ueber *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acettoluidid.* Hierbei entstehen zunächst die gewöhnlichen Chlorzwischenproducte; das Imidchlorid, $CH_3CClNC_6H_4CH_3$, ein krystallisirter, sehr zersetzlicher Körper lieferte mit Anilin, Toluidin, Naphtylamin umgesetzt die Amidine:



Aethenylphenyltolylamidin. Aethenylditolylamidin Aethenylnaphtyltolylamidin.

Beim Erhitzen des Imidchlorides tritt Salzsäure aus und man erhält

$$2C_9H_{10}ClN = C_{18}H_{19}ClN_2 + HCl,$$

d. h. das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, welche mit der früher von WALLACH aus dem Acetanilid erhaltenen, $C_{16}H_{15}ClN_2$, homolog ist. Die freie Base wird aus dem im Wasser nicht leicht löslichen salze. Salze mit Ammoniak Anfangs ölig gefällt, erstarrt allmälig und kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelzp. 71—72. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1214.)

Dyckerhoff, Ueber das *Acetophenonchlorid*, $C_6H_5COCH_2Cl$. Durch Einwirkung von Cyankalium auf dasselbe wurde das Sulphocyanat, $C_6H_5COCH_2SCN$, in schönen, bei 75°

krystallisirte Verbindungen erhalten, welche weiter untersucht werden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1216)

P. T. Clève, Ueber *zwei neue Modificationen des Dichlornaphtalins.* Bekanntlich hat Laurent sieben Modificationen des Dichlornaphtalins beschrieben, welche er alle aus Naphtalintetrachlorür dargestellt hat, mit Ausnahme einer einzigen, welche von dem Dinitronaphtalin derivirte. Trotzdem haben Faust und Saame (1871. 740) nur zwei Modificationen erhalten können, welche sie mit α (Schmelzp. 35—36°) und β (68°) bezeichneten. Neuerlich hat Atterberg eine dritte Modification erhalten, die bei 107° schmilzt und die er γ nennt (S. 342). Diesen drei gut charakterisirten Modificationen fügt Vf. jetzt noch zwei hinzu, die er durch Einwirkung von PCl_5 auf die Chlorüre der beiden neuerlich von Ebert und Merz (S. 518) beschriebenen Disulphosäuren gewonnen hat. Verf. stellte die beiden Calciumsalze dieser Disulphosäuren und daraus die Chlorüre der beiden Säuren α u. β dar, welche er dann in einer Retorte mit überschüssigem Phosphorperchlorid erhitzte. Die Masse schmolz alsbald und es entwickelten sich Dämpfe von Thionylchlorür etc. Man erhitzte so lange, als diese Dämpfe noch entwichen und mengte das Destillat mit überschüssigem Wasser. Die Oxychlorüre zersetzten sich und man erhielt schliesslich eine feste Masse, welche das Ansehen eines Fettes besassen. Diese reinigte man durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol, bis der Schmelzpunkt constant war. Auf diese Weise wurden erhalten das *δ-Dichlornaphtalin*, $\delta\,C_{10}H_6Cl_2$, wobei man von dem Chlorüre $\alpha\,C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ von Ebert und Merz ausging. Dieser Körper wird leicht in Form grosser glänzender Krystallblätter erhalten, die sich leicht in heissem Alkohol lösen; Schmelzpunkt 114°. — *ε-Dichlornaphtalin*, $\varepsilon\,C_{10}H_6Cl_2$, wurde erhalten aus dem Chlorüre der β-Naphtalindisulphosäure. Es ist weniger löslich als die übrigen Modificationen von $C_{10}H_6Cl_2$ und krystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 135°. In seiner vorletzten Mittheilung (S. 116) hat Verf. ein Dioxynaphtalin $\alpha\,C_{10}H_6(OH)_2$ beschrieben, welches von einer Nitronaphtalinsulphosäure derivirt, in der die Gruppe OH offenbar die Positionen $\alpha\alpha$ einnahm. Ebert und Merz haben auch ein Dioxynaphtalin erhalten, welches sie durch α bezeichnen, indem sie von der α-Naphtalindisulphosäure ausgingen. Diese beiden Phenole haben eine grosse Aehnlichkeit, sind aber doch nicht identisch. Der Körper von Ebert und Merz entspricht einem δ-Dichlornaphtalin, der des Vf's. einem neuen Dichlornaphtalin, mit dessen Untersuchung er augenblicklich beschäftigt ist. Das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz enthält wahrscheinlich die Gruppe OH in der Stellung β, weil es wenig wahrscheinlich ist, dass sich ein α-Derivat bei der hohen Temperatur bilden könne, welche zur Bildung der Naphtalindisulphosäuren erforderlich ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 244.)

W. Klobukowski, Zur Kenntniss der *Rufigallussäure.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1256.)

O. Burg, Ueber *Braunkohlentheer.* Vf. behandelte das unter dem Namen Rothöl als Abfallsproduct bei der Braunkohlentheer-Destillation gewonnene Oel vom spec. Gewicht 0,830—0,875 nach der von Fritzsche beim Steinkohlentheer angewendeten Methode mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol und erhielt eine in langen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, welche mit Ammoniak zersetzt und so lange mit Wasser ausgeschüttelt wurde, bis das sich dabei abscheidende Oel keine Pikrinsäure mehr enthielt. Dieses Oel gab, wenn es in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst wurde, auf Zusatz von Brom oder beim Hineinleiten von Chlor ein brom- resp. chlorhaltiges Product von der Formel $C_{18}H_8Br_4$ resp. $C_{18}H_8Cl_4$. Später zeigte sich, dass diese Verbindungen auch direct durch Brom oder Chlor aus dem rohen Oele erhalten werden können. Die Halogene konnten mittels Natriumamalgam nicht durch Wasserstoff substituirt werden. Dagegen erhielt man beim Erhitzen mit Zinkstaub im Glasrohre einen in schönen Blättern krystallisirenden Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$, welcher in Alkohol, Eisessig und Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich ist, grüngelb fluorescirende Lösungen liefert u. bei 122° schmilzt. Aus diesem wurde durch Brom ein Derivat, $C_{18}H_9Br_3$ und durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ein chinonartiger Körper, $C_{10}H_6O_2$, erhalten, welcher durch Zinkstaub wieder in einen Kohlenwasserstoff verwandelt wird, der nicht untersucht werden konnte. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1207.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

O. Hesse, Bemerkungen über *Cynanchol.* Butlerow bezeichnete unlängst mit dem Namen Cynanchol eine in Nadeln und Blättchen krystallisirende Substanz, welche derselbe in dem Milchsafte von Cynanchum acutum auffand (S. 132). Vf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dass diese Substanz mit einem Gemische aus Echicerin und Echitin (1875. 613) übereinstimmt. (Ann. Chem. **182**. 163.)

Ferd. Tiemann und **W. Haarmann,** Ueber die *Bestandtheile der natürlichen Vanille.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1287.)

W. Knop, Einige Bemerkungen zu der zweiten Abhandlung von Pillitz über *Bodenabsorption* (1875. 342). (Ztschr. f. anal. Chem. **15**. 171.)

E. Baumann, Ueber *α-Kresylschwefelsäure*. Verf. bemerkt, dass die früher von ihm (S. 184) als Sulphosäuren bezeichneten Säuren nicht solche, sondern Aetherschwefelsäuren sind: Phenyl- und Kresylschwefelsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1389.)

W. Markownikoff, Das *Aceton im Harne der Diabetiker*. (Ann. Chem. **182**. 362; C.-Bl. 1876. 134.)

H. Fleck, Die *Fermente in ihrer Beziehung zur Gesundheitspflege*. Verf. wiederholt zunächst den bereits vor 33 Jahren von Helmholtz angestellten Versuch, gährungsfähige Flüssigkeit durch Hefe in Gährung zu versetzen, welche von der Flüssigkeit durch eine Membran getrennt ist. Helmholtz benutzte als Membran thierische Blase und gelangte zu dem Resultate, dass die Flüssigkeit unter solchen Umständen nicht in Gährung übergeht, dass hierzu vielmehr der unmittelbare Contact mit den Hefezellen nothwendig ist. Fleck überband eine oben mit Watte verschlossene Glasröhre am unteren Ende mit Pergamentpapier, tauchte dieses dann in Leimlösung, trocknete an der Luft und erhitzte allmälig auf 150°. (Bei dieser Temperatur verliert nämlich der Leim, wie Vf. gefunden hat, die Fähigkeit, in Wasser aufzuquellen). Die Röhre wurde mit in voller Gährung befindlichem Moste oder Bierwürze gefüllt und in ein Gefäss gestellt, welches Most oder Bierwürze enthielt, durch Auskochen von etwa darin befindlichen Keimen befreit. Regelmässig trat in dem äusseren Gefässe Gährung ein — im Widerspruche mit Helmholtz — und es waren Hefezellen in der Aussenflüssigkeit nachweisbar. In den Controlversuchen, bei denen das innere Rohr keine gährende Flüssigkeit enthielt, trat niemals Gährung ein. Verf. kommt darnach zu dem Schlusse, dass die äussere Flüssigkeit durch die Membran hierdurch von der inneren inficirt wird, trotzdem Hefezellen selbst, auch bei lebhaftem Diffussionstrome, nicht im Stande sind, die Membran zu durchdringen. Das negative Resultat von Helmholtz erklärt Vf. dadurch, dass bei der Versuchsordnung desselben eine Diffusion der gährenden Flüssigkeit zur gährungsfähigen nicht habe Statt finden können. In der That gaben Versuche in der Helmholtz'schen Anordnung auch dem Verf. negative Resultate. — Durch Kochen verliert die Hefe bekanntlich die Fähigkeit, Gährung zu erregen. Vf. versuchte, ob dieselbe diese Eigenschaft vielleicht wiedererlange, wenn man sie in Lösung bringt. Dieses geschah mit Hülfe von Kalilauge. Wurde diese Lösung in die mit Pergamentpapier verschlossene Röhre gegossen und dieselbe alsdann in mit Weinsäure versetzte Würze getaucht, so trat eine Trübung, Bildung von Essigsäure, von Sacharomyces cerevisiae, Mycoderma aceti und Milchsäurebakterien ein. Verf. ist der Ansicht, dass diese Zellenformen durch Urzeugung ohne Keim entstanden seien; er schreibt einen wesentlichen Antheil dabei dem (durch Baumwolle filtrirten) atmosphärischen Sauerstoff und der Diffusion zu. Anders verhalte sich der Schimmelpilz, der nur aus Keimen hervorgehe. Verf. spricht schliesslich die Anschauung aus, dass die sog. zymotischen Krankheiten nicht auf Uebertragung von Keimen beruhen möchten, sondern auf abnormen Zuständen normaler Fermente des Organismus. (Med. C.-Bl. **14**. 781.)

B. Kohlmann, Ueber die *Löslichkeit der Salicylsäure in wässerigen Flüssigkeiten*. Diese wird durch einen Zusatz von Ammonacetat bedeutend erhöht. Es gelang dem Verf. auf diese Weise, bis zu 20 p. c. in Lösung zu bringen. Sättigt man die officinelle Ammoniaklösung (24 Thle.) mit der officinellen verdünnten Essigsäure (ca. 16 Thle.) in der Weise, dass eine minimale saure Reaction vorwaltet, so lassen sich in dieser Flüssigkeit 25% (10 Thle.) Salicylsäure auflösen, zumal wenn man etwas Wärme dabei anwendet. Am einfachsten bewirkt man die Auflösung durch folgendes kurze Verfahren: 10 Thle. Salicyls. werden mit 24 Thln. Ammoniak übergossen, durch öfteres Schütteln in Lösung gebracht und nun 16 Thle. oder so viel officinelle verdünnte Essigsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction angenommen hat. Der Geschmack dieser Auflösung ist salzig, aber durchaus nicht unangenehm. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 286.)

7. Analytische Chemie.

H. C. Dibbits, Einige Versuche über das *Sättigen der Luft mit Wasserdampf* und über *das Trocknen derselben*. Im ersten Theile theilt Vf. zunächst Beobachtungen mit über die *relative Feuchtigkeit des Leuchtgases*. Hieran schliessen sich Untersuchungen über die *relative Feuchtigkeit von Luft*, welche nur kurze Zeit mit Wasser in Berührung gewesen ist; ferner eine *Berechnung des Gewichtes des Wasserdampfes*, welchen 1 Lit. gesättigter Luft bei verschiedenen Temperaturen enthält. Die Methode der Berechnung ist genau angegeben und die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	in Milligramm., berechnet: nach Magnus	nach Regnault	Temperatur	in Milligramm., berechnet: nach Magnus	nach Regnault
—20°	1,046	1,058	+ 1°	5,131	5,209
—19	1,136	1,146	2	5.495	5,570
—18	1,234	1,241	3	5,881	5,953
—17	1,338	1,342	4	6,291	6,359
—16	1,450	1,450	5	6,725	6,789
—15	1,571	1,567	6	7,185	7,246
—14	1,701	1,693	7	7,672	7,730
—13	1,839	1,829	8	8,188	8,242
—12	1,988	1,975	9	8,733	8,784
—11	2,147	2,131	10	9,310	9,356
—10	2,317	2,299			
— 9°	2,499	2,481	+11°	9,919	79,961
— 8	2,694	2,676	12	10,563	10,600
— 7	2,901	2,886	13	11.243	11,275
— 6	3,122	3,112	14	11,960	11,987
— 5	3,358	3,355	15	12,716	12,738
— 4	3,610	3,617	16	13,514	13,531
— 3	3,878	3,898	17	14,355	14.366
— 2	4,163	4,201	18	15,240	15,246
— 1	4.466	4,527	19	16,171	16,172
0	4,788	4,868	20	17,152	17,147
+21°	18,184	18,173	+31°	31,801	31,746
22	19,268	19,252	32	33,549	33,492
23	20,408	20,386	33	35,378	35,320
24	21,605	21,578	34	37,292	37,232
25	22,861	22,830	35	39,294	39,232
26	24,180	24,144	36	41,387	41,324
27	25,564	25,524	37	43,574	43,511
28	27,016	26,971	38	45,858	45,797
29	28,537	28,488	39	48,244	48.185
30	30,131	30,079	40	50,735	50,677

Der zweite Theil handelt

1. Ueber *das unvollständige Trocknen der Luft durch Chlorcalcium* bei verschi denen Temperaturen, worin gezeigt ist, dass die Temperatur auf das Trockn eines Gases durch Chlorcalcium einen grossen Einfluss ausübt. In einem Systeme n gleichwerthigem (gleichen Wassergehalt besitzendem) Chlorcalcium gefüllter Röhr kann man, beim Durchgange eines Gases, das schon vorher chlorcalciumtrock gemacht ist, nach Belieben positive oder negative Gewichtsänderungen hervorrufe je nachdem die verschiedenen Theile dieses Systemes eine niedrigere oder ei höhere Temperatur besitzen. Ist die Temperatur beim Eingange des Systemes dieselbe w beim Ausgange, so ist die algebraische Summe dieser Gewichtsänderungen (bis auf die u vermeidlichen Wägungsfehler) immer = Null; ist aber die Temperatur beim Eingan eine andere als beim Ausgange, so erleidet das Gesammtgewicht des Systems eine positi oder negative Aenderung, je nach dem Temperaturunterschiede zwischen der ersteren u der letzteren Röhre. Die sich daraus nothwendig ergebenden Folgerungen in Bezug a das Trocknen von Gasen durch Chlorcalcium sind zu deutlich, als dass es nöthig wär darauf hier näher einzugehen.

2. Ueber das *Trocknen der Luft durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid.* - Hieraus haben sich folgende Resultate ergeben. a. Wenn man bei den Absorptionsröhre welche zur Bestimmung des Wasserdampfes dienen, keinen Glasverschluss anwenden kan thut man am Besten, dieselben offen zu lassen. Bei nicht zu weiten und nicht zu kurz Zuleitungsröhrchen geht die Diffusion der feuchten atmosphärischen Luft in das Innere d Absorptionsröhren so langsam vor sich, dass die dadurch verursachte Gewichtszunahn bei den ungünstigsten Verhältnissen in $^1/_4$ Stunde nur etwa 0,0001 Grm. beträgt u meiste viel geringer sein wird. Viel grössere Fehler hingegen entstehen, wenn die äussere Glasobe fläche, in Bezug auf Temperatur u. Feuchtigkeit, sich nicht mit der äusseren Luft ins Gleic gewicht gestellt hat. b. Bei genauen Wasserbestimmungen ist es, in Bezug auf die Diffusion d feuchten äussern Luft durch die Kautschukröhrchen besser, die Luft durch die Absorption

apparate zu pressen als zu saugen. c. Conc. Schwefelsäure, welche nicht mehr als $^1/_2$ Mol. (8,4 p. c.) Wasser enthält, trocknet, bei allen Lufttemperaturen bis etwa 25°, die Luft so vollständig aus, dass 100 Lit. mittels derselben getrocknete Luft an Phosphorsäureanhydrid nur noch etwa 0,0002 Grm. Wasser abgeben. Bei fast allen Wasserbestimmungen ist also die Quantität Wasserdampf, welche von conc. Schwefelsäure nicht absorbirt wird, so ausserordentlich klein, dass sie ganz innerhalb der Grenzen der möglichen Wägungsfehler fällt. d. Erst bei höheren Temperaturen als 25 oder 30° trocknet conc. Schwefelsäurs die Luft nicht mehr so vollständig. Jedoch beträgt die Quantität Wasserdampf, welche 1 Lit. durch Schwefelsäure bei 50° getrocknete Luft noch enthält, viel weniger als 0,0001 Grm.

In Bezug darauf, ob das Phosphorsäureanhydrid die Luft absolut trocknet, bespricht Vf. einen Versuch von P. A. Favre und deutet dann einen Weg an, auf welchem diese Frage vielleicht vollkommen zu entscheiden ist. Man führe ein nicht zu kleines Volum eines Gases, von dem man vollkommen sicher ist. dass es absolut kein Wasser enthält, durch ein gewogenes, Wasser enthaltendes Kölbchen u. darauf durch eine oder mehrere P_2O_5-Röhren. Als absolut trocknes Gas wäre Sauerstoff zu wählen, den man aus vorher geschmolzenem reinen Kaliumchlorate in einem bei grosser Hitze vollständig ausgetrockneten Apparate entwickeln könnte, und zwar mit den von J. S. Stas (Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, übersetzt von L. Aronstein, S. 239) angegebenen Vorsorgen, um die entweichenden Spuren von Chlor und Chlorkaliumdampf zurückzuhalten. Wenn nun das P_2O_5 ebensoviel Wasser aufnimmt als das Kölbchen mit Wasser abgiebt, so wäre der vollständige Beweis geliefert, dass das P_2O_5 den Sauerstoff absolut zu trocknen vermag. Im entgegengesetzten Falle würde sich ergeben, wie viel Wasserdampf 1 Lit. durch P_2O_5 getrockneter Sauerstoff, im absoluten Sinne. noch enthält. (Ztschr. f. anal. Chem. **15**. 121.)

Ferd. Kopfer, Ueber die *Anwendung des Platins bei der Elementaranalyse.* Nachdem Vf. schon vor einiger Zeit (S. 312) mehrere in dieser Richtung angestellte Versuche veröffentlichte, giebt er jetzt eine ausführliche Beschreibung seiner Verbrennungsmethode mit Abbildung der Apparate. Er findet als wesentliche Vortheile dieser veränderten Verbrennung: 1. Gasersparniss. 2. Bedeutende Ersparniss an Glasröhren. (Es war möglich, in einer und derselben Röhre 17 Verbrennungen, in einer anderen, die Vf. noch im Gebrauche hat, 8 derselben vorzunehmen.) 3. Der Gang der Verbrennung lässt sich mit dem Auge verfolgen. 4. Vermeidung des theuren Verbrennungsofens. Die beschriebenen Eisenblechkästen kosten mit den Brennern etwa 20 Mark. 5. Eine nur einmalige Anschaffung von höchstens 8 Grm. Platinschwarz und 5 Grm. Platinblech ermöglicht die Ausführung unzähliger Verbrennungen. Die Oberflächenwirkung des Platinschwarz, welches sich allerdings mit der Zeit in Platinschwamm verwandelt, bleibt immer energisch genug, um eine vollständige Oxydation der zu analysirenden Kohlenstoffverbindungen zu vermitteln. — Vor der alten Liebig'schen Methode hat des Vf's. Verfahren ausserdem noch den Vorzug, dass die Verbrennungsröhre nach dem Versuche in ganz demselben Zustande ist wie vorher, man also die jedesmalige frische Beschickung der Röhre vermeidet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1377.)

P. Champion und **H. Pellet,** *Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen.* Nach früheren Untersuchungen der Vff. lassen sich unter gewissen Bedingungen die Nitroverbindungen durch Eisenoxydulsalze vollständig reduciren und verhalten sich wie Nitrate. Hiervon ausgehend haben die Vff. die Bestimmung des Stickstoffs nach Pelouze oder nach Schloesing in folgender Weise modificirt. Wenn die Nitroverbindungen sich nicht mit Wasserdampf destilliren lassen, so bedienen sich die Verff. eines von Jean (S. 633) für die Analyse der Nitrate angegebenen Verfahrens. Ein Ballon von 250 C.-C. Inhalt ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, welcher von 2 Röhren durchbohrt ist; die eine derselben führt in ein Gefäss mit Wasser, während die andere, am unteren Ende ausgezogen und mit einem Glashahne versehen, in einen Trichter endigt, der zur Einführung der Flüssigkeiten dient. Man füllt zunächst den unteren Theil der letzteren Röhre zwischen dem Hahne und dem ausgezogenen Ende vollständig mit destillirtem Wasser, dann bringt man in den Ballon 0,5 Grm. der organischen Substanz, fügt einige Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und ungefähr 50 C.-C. Wasser hinzu, schliesst den Ballon und erhitzt zum Sieden, bis alle Luft durch den Wasserdampf vertrieben ist. Unter diesen Bedingungen ist das ammoniakalische Eisensalz ohne Einwirkung auf die meisten festen Nitroverbindungen. Man taucht hierauf das Ende der Entwickelungsröhre unter eine graduirte Röhre, füllt den Trichter mit einem Gemenge Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure und lässt es langsam durch die ausgezogene Oeffnung in den Ballon tropfen. Wenn man ungefähr 50 C.-C. dieses Gemenges in den Ballon gebracht hat, schliesst man den Hahn und erhitzt zum Sieden, bis die Gasentwickelung vollständig aufgehört hat. Man misst jetzt das Gasvolum und berechnet darnach mit Hülfe der Formel für die Zersetzung der Nitrate den Gehalt an Stickstoff. Wenn man flüssige Nitroverbindungen hat, wie z. B. Nitroglycerin oder Nitroglykol, so bringt man eine titrirte Eisenvitriollösung in einen Ballon, bedeckt dieselbe mit einer Schicht Petroleum oder Petroleumäther, fügt dann den nitrirten Körper hinzu und erhitzt im Wasserbade. Sobald die Zersetzung vollendet ist, erhitzt man zum Sieden, um das Stick-

haben die Vf. den Stickstoff des Nitroglycerins gleich 18,5 gefunden, während die Theorie 18,5 verlangt. (C. r. **83**. 707.)

H. Pellet, *Bestimmung des Chlors* bei Gegenwart von Phosphorsäure durch Silbernitrat und Kaliumchromat. In der Regel bestimmt man das Chlor in neutralen Flüssigkeiten durch titrirtes Silbernitrat und bedient sich als Indicator des chromsauren Kalis. In diesem Falle darf aber die Flüssigkeit keine Phosphorsäure oder einen ähnlichen Körper enthalten. Ist dies der Fall, so muss man die Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuern und successive so lange Silbernitrat zusetzen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Vf. hat versucht, ob es nicht möglich ist, sich auch in diesem Falle des chromsauren Kalis zu bedienen, und ist zu einem völlig befriedigenden Resultate gelangt. Wenn die Flüssigkeit Chlor und Phosphorsäure enthält, so wird sie vollkommen neutral gemacht; ist sie alkalisch, so setzt man überschüssige Salpetersäure zu und neutralisirt dann wieder durch einen schwachen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk. Je mehr Phosphorsäure die Flüssigkeit enthält, desto mehr Salpetersäure muss man anwenden. Bei verschiedenen Versuchen zur Bestimmung des Chlors durch Silbernitrat hat Vf. gefunden, dass es nicht nöthig ist, organische Substanzen, wie Zucker, zu entfernen. In der Melasse z. B. kann das Chlor direct bestimmt werden. Da die Färbung derselben ein Hinderniss zur deutlichen Erkennung des Endpunktes der Reaction abgeben kann, so wägt man 1—2 Grm. von der organischen Substanz ab und verdünnt mit viel Wasser, um die Farbe möglichst schwach zu machen, säuert an, neutralisirt mit kohlensaurem Kalk und titrirt in bekannter Weise mit Silberlösung. Zu bemerken ist, dass das Silberchromat etwas löslich in Wasser ist, und dass man deshalb eine Correction vorzunehmen hat, welche um so grösser ausfällt, je grösser das Volum der Flüssigkeit ist. Wenn man 200 C.-C. Flüssigkeit hat, so bestimmt man die Correction, indem man in das gleiche Volumen destillirten Wassers, welches durch einige Tropfen gelbes chromsaures Kali gefärbt ist, titrirte Silberlösung bis zur Rothfärbung hinzufügt. Die Correction kann bei 250 C.-C. Flüssigkeit 0,5 C.-C. betragen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 246.)

W. Dittmar, *Prüfung der Chromerze auf ihren Chromgehalt.* (Iron 1876. 131; Pol. J. **221**. 450.)

Lepage, *Qualitative Werthbestimmung der Chinarinde und des Opiums.* (Rép. de Pharm. 1875. 577; Arch. Pharm. [3] **9**. 272.)

A. Riche und **Ch. Bardy**, *Technische Analyse des Rohzuckers.* (Pol. J. **221**. 466; C.-Bl. 1876. 633.)

8. Technische Chemie.

H. Hartmann, *Reiseskizzen* aus den Ver. Staaten von Nordamerika. IV. Die Schwarzen Berge (Black Hills) von Dakota (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 349.)

R. v. Wagner, Die *deutsche chemische Industrie* auf der Centennialausstellung in Philadelphia 1876. (N. Rep. Pharm. **25**. 531.)

H. Warth, Notizen über die *Steinsalzbergwerke in Ostindien.* (Oesterr. Zeitschr. **24**. 385. 395.)

Endemann, *Wismuth und Blei bei der Bleiweissfabrication.* Das Wismuth begünstigt beim holländischen Process die Oxydation des Bleies; zuweilen concentrirt sich dasselbe als schwarzer Kern an einzelnen Stellen, wenn die Temperatur zu hoch ist, namentlich gegen Ende des Processes. (Amer. Chem. 1876. 457; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 355.)

Hasenclever-Helbig's *modificirter Kiesröstofen.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 335.)

Kast, *Modification des Oberharzer Pilz'schen Bleiofens.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 336.)

R. Akermann, Ansichten über den *richtigen Begriff von Stahl.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 337.)

D. W. Brunton, *Silberextraction mittels unterschwefligsauren Kalkes.* Vf. macht über die Ausführung dieser zuerst von Kiss auf den Stewart-Schmelzwerken in George-town (Col. Nordamerika) angewendeten Methode die folgenden Mittheilungen. Nachdem die Erze einer Chlorirung in Oefen unterworfen gewesen sind, werden dieselben in hölzerne runde Fässer von 2,7 Mtr. Durchmesser und 1,2 Mtr. Höhe gebracht. Jedes Fass enthält 2 Tonn. Erz und ist im Innern mit einem rotirenden Arme (Schaufel) versehen. Die Fässer haben gleichfalls dichtschliessende Deckel und über den Deckeln zwei mit Ventilen versehene Röhren zur Zuführung von Dampf und schwefliger Säure. In die mit dem erforderlichen Quantum Erz gefüllten Fässer wird nun die unter dem Namen Hunt und Douglas-Flüssigkeit bekannte Lösung von Chlornatrium und Eisenchlorür aus einem oberhalb der Fässer stehenden Behälter gelassen. Die Fässer werden dann durch die Deckel geschlossen und die darin befindlichen rotirenden Arme durch Maschinen in Bewegung gesetzt, während zugleich durch eine der erwähnten Röhren den Fässern schweflige Säure zugeführt wird und durch die zweite Röhre Wasserdampf, um den Inhalt der Fässer auf das höchst Mögliche zu erhitzen. Alles im Erze befindliche Kupferoxyd wird jetzt durch das Eisenchlorür

aufgelöst. Die zugeführte schweflige Säure wird in einer geschlossenen Retorte dargestellt, welche mit Schwefelkies und Rohschwefel gefüllt ist, und in die ein starker Windstrom geleitet wird. Die Retorte mündet in eine der mit den Fässern in Verbindung stehenden Röhren. Im Falle man die schweflige Säure in diesem Stadium des Processes der Masse nicht zuführte, so würde aus Eisenchlorür durch den oxydirenden Bestandtheil im Erze Eisenchlorid gebildet und Kupfer niedergeschlagen werden. Vermöge der Anwesenheit von Chlornatrium verwandelt nun das Chlorkupfer alles im Erze befindliche Schwefelsilber in Chlorsilber nach Maassgabe der folgenden Gleichung:

$$2\,CuCl_2 + Ag_2S + NaCl = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2 + NaCl + S.$$

Nachdem die rotirenden Arme in den Fässern 5 Stunden lang in Bewegung waren, setzt man dieselben in Ruhe, damit die Lösung sich absetzen kann, und sobald dieselbe sich geklärt hat, wird sie abgezapft und Wasser in die Fässer gelassen, auch wieder Dampf hinzugeführt und die rotirenden Arme von Neuem in Bewegung gesetzt. Nach zweistündigem Waschen mit heissem Wasser wird der Apparat dann wieder in Ruhe gerückt, damit der Inhalt sich absetze. Das klare Wasser wird jetzt abgelassen und hierauf unterschwefligs. Kalkerde mittels eines Gummischlauches aus dem oberhalb der Fässer stehenden Reservoire in die letzteren geführt; die rotirenden Arme werden wiederum angelassen und die Lösung durch Dampf auf 38° erhitzt. Der Apparat wird jetzt 4 Stunden lang in Thätigkeit erhalten und darnach eingestellt, damit die Flüssigkeit sich klären kann, und die klare Silberlösung wird nun abgezapft. Ist das Erz sehr reich an edlen Metallen, so wird die Behandlung mit unterschwefligsaurem Kalke wohl 3 Stunden lang wiederholt. Nachdem letzteres Salz abgezogen ist, behandelt man das Erz wiederum mit zu etwa 40° erhitztem Wasser, welches dann nach dem Klären abgelassen wird. Endlich entleert man das Fass von dem Erze, indem man einen Strom Wasser darauf leitet, während man zugleich die rotirenden Schaufeln in Bewegung setzt und vorher noch ein am Boden des Fasses befindliches Abzugsloch öffnet. Auf diese Weise kann der Apparat in wenigen Minut. entleert, gereinigt und für eine neue Charge vorbereitet werden.

Die Chlornatriumeisenchlorürlösung führt man nach dem Abzapfen vom Operationsfasse durch ein Filtergefäss, um mechanische Unreinigkeiten daraus zu entfernen, und leitet dieselbe hierauf durch eine Angahl kleiner, mit Eisenstücken gefüllter Behälter, um das Kupfer darin niederzuschlagen und die Flüssigkeit auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung zurückzuführen. Der hierbei stattfindende Process ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$Cu_2Cl_2 + NaCl + Fe = 2\,Cu + FeCl_2 + NaCl.$$

Die Flüssigkeit ist nun wieder für den Gebrauch fertig und wird in das dafür bestimmte Reservoir gepumpt. Das Waschwasser wird auf dieselbe Weise behandelt, in kupfernen Pfannen auf 15° B. eingedampft und ebenfalls in das betreffende Reservoir geschafft. Die das Silber enthaltende unterschwefligsaure Lösung wird durch Filterbehälter in grosse Niederschlagsgefässe geleitet. Die Art, in welcher die Lösung von Statten geht, erläutert die folgende Gleichung:

$$2\,AgCl + 3\,CaS_2O_3 = Ag_2Ca_3S_6O_6 + CaCl_2.$$

Das Silber wird durch Schwefelcalcium aus der Lösung gefällt; nach Zusatz des Niederschlagsmittels rührt man stark für einige Minuten und lässt dann den Niederschlag sich auf dem Boden des Gefässes sammeln. Der chemische Vorgang dabei ist folgender:

$$Ag_2Ca_2S_2O_6 + CaS = Ag_2S + 3\,CaS_2O_3.$$

Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird sie in das Regeneratorgefäss gelassen und schwefl. Säure hindurch geführt, wodurch alles beim Fällen etwa überschüssig angewandte Schwefelcalcium in folgender Weise umgewandelt wird:

$$2\,CaS + 3SO_2 = 2\,CaS_2O_3 + S.$$

Die regenerirte Flüssigkeit wird dann gleichfalls zu fernerem Gebrauche in das betreffende Reservoir gepumpt. Das Wasser, mit welchem das Erz nach der Behandlung mit unterschwefligsaurem Kalk gewaschen wurde, wird auf die gleiche Weise regenerirt, in eisernen Pfannen auf 8° B. eingedampft und in das Reservoir gepumpt. Sobald nun der Niederschlag in dem betreffenden Gefässe sich zu 125 bis 150 Mmtr. Höhe angesammelt hat, wird er zur Entfernung aller Unreinigkeiten mit heissem Wasser gewaschen, dann getrocknet und bei niedriger Temperatur in einem kleinen Flammofen geröstet, bis aller Schwefel ausgetrieben ist. Flussmittel, wenn solche erforderlich sind, werden noch zugesetzt und die Temperatur so erhöht, dass die ganze Masse in Fluss geräth. Man zieht dann die Schlacke ab und schöpft das reine Metall in Formen. Im Falle die Schlacken mehr als 20 Unzen Silber pro Tonne (etwa $^1/_2$ pro Mille) enthalten, werden sie zum Erze zurückgegeben. (Pol. Journ. **222.** 177.)

A. Winkler, Ueber die *Verfälschungen der Pikrinsäure.* Verf. beschreibt die Verfälschungen der Pikrinsäure mit einem harzartigen Körper, Oxalsäure, Salpeter, Glaubersalz und Zucker und giebt die Erkennungsmittel dafür an. (Must.-Z. **25.** 298.)

Marcinowski, Ueber den *Handel mit Bernstein* in den letzten 10 Jahren. (Zeitschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenw. **24.** 138.)

Versuche über Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren,

Ausgeführt auf der Versuchs-Station Proskau
unter Mitwirkung von Kellner, Schrodt u. Wimmer
von
H. Weiske.

Nachdem verschiedene Fütterungsversuche mit dem Liebig'schen Fleischmehle, welche u. A. auf den Versuchs-Stationen zu München*, Dresden** und Poppelsdorf*** ausgeführt worden waren, die Vortheilhaftigkeit dieses Futtermittels für die Ernährung von Schweinen dargelegt hatten, hat dieses animalische Nahrungsmittel auch in der Praxis mehrfache Anwendung gefunden, die vermuthlich mit der Zeit noch ausgedehnter und vielseitiger werden wird.

Bei der richtigen Erkenntniss, welche wir gegenwärtig in Bezug auf die Ernährungsvorgänge des fleisch- und pflanzenfressenden Thieres besitzen und bei der hierdurch erlangten Ueberzeugung, dass alle Thiere dieselben Nahrungsstoffe zu ihrer Erhaltung, resp. zu ihrem Wachsthume brauchen, liegt der Gedanke wohl nahe, gewisse animalische Nahrungsmittel auch bei der Ernährung des Pflanzenfressers zu verwenden und deren Verhalten und Verwerthung im Körper dieser Thiere zu prüfen.†

Es sollten daher auf hiesiger Versuchs-Station Versuche über das Vermögen der Pflanzenfresser, animalische Substanzen zu verdauen und zu assimiliren, angestellt werden, und zwar sollte in dieser Richtung zunächst der sogen. „norwegische Fischguano" zur Untersuchung gelangen. Diese als Futtermittel bisher wohl noch nicht verwendete Substanz besteht der Hauptsache nach aus getrockneten u. pulverisirten Fischen (Dorsche), deren Fleischtheile behufs anderweitiger Verwerthung (Stockfischbereitung) zum grossen Theile entfernt sind. Er bildet ein trocknes, feinkörniges, nur wenig riechendes Pulver, welches ca. 10 p. c. Stickstoff u. 33 p. c. hauptsächlich aus Calciumphosphat (Knochenerde) bestehende Mineralbestandtheile enthält.

Dieser „Fischguano" wurde besonders deshalb gewählt, weil er von Schafen u. auch anderen Herbivoren recht gern gefressen wird, während dieselben die Aufnahme des stärker riechenden Futterfleischmehles bisweilen hartnäckig verweigern. Da ausserdem die stickstoffhaltige organische Substanz des „Fischguano" nicht ausschliesslich aus Eiweiss, sondern zum Theil auch aus leimgebendem Gewebe (Knochenknorpel) besteht, so konnte bei Verfütterung dieser Substanz nicht nur das Verhalten der animalischen Eiweissstoffe im Verdauungsapparate des Herbivoren, sondern gleichzeitig auch dasjenige des leimgebenden Gewebes, worüber, soweit mir bekannt, exacte Versuche noch nicht vorliegen, geprüft werden.

Bekanntlich ist über die Nahrhaftigkeit des Leimes und leimgebenden Gewebes vielfach gestritten und sind besonders von Seiten der Franzosen Gebr. Edwards, Balzac, Fremy, Chevreul, Boussingault, Donné, Magendie u. A. die widersprechendsten Angaben gemacht worden. Wenn schon nun nach den Untersuchungen von Frerichs, Lehmann, Boussingault, Tiedemann und Gmelin sowie verschiedener Anderer als unzweifelhaft angenommen werden konnte, dass Carnivoren und

*Zeitschr. des landw. Vereins in Baiern 1873. S. 3 und 495.
**Landw. Ver.-Stationen 1874. 17. 33.
***Annal d. Landwirthschaft 1873. Nr. 36.
†Inzwischen sind u. A. von Hofmeister Versuche, das Fleischmehl zur Fütterung der Schafe zu verwenden, gemacht worden (Vers.-Stat. 1875. 18. 325.)

Menschen leimgebendes Gewebe und Leim theilweise zu verdauen und zu resorbiren vermögen, so ist doch nicht zu verkennen, dass wir in Betreff des Leimes zu einem wirklichen Abschlusse über dessen Bedeutung bei der Ernährung erst durch die umfassenden Versuche von C. Voit (Ztschr. für Biolog. 8. 297 und 10. 202) gelangt sind. Letzterer zeigte nämlich nicht nur, dass der Leim vom Carnivor (Hund) verdaut wird, sondern er legte auch dar, dass der Leim einestheils im Stande ist, sich statt des circulirenden Eiweisses zu zersetzen, wodurch letzteres gespart und auch der Untergang von Organeiweiss beschränkt wird, und dass derselbe anderentheils auch die Zerstörung eines kleinen Theiles von Fett aufzuhalten vermag. Der Leim ist demnach bei der Ernährung nicht ohne Bedeutung; dagegen kann derselbe niemals Organeiweiss bilden und zum Aufbau von Zellen dienen, weshalb ein Gemenge von Nahrungsstoffen, selbst bei grossem Reichthume an Leim, gleichzeitig auch eine gewisse Menge von Eiweiss enthalten muss, wenn nicht der thierische Körper schliesslich zu Grunde gehen soll.

In Betreff des leimgebenden Gewebes hat Etzinger (Ztschr. f. Biolog. 10. 84) sowohl durch künstliche Verdauungsversuche als auch durch directe Ernährungsversuche, welche er mit einem Hunde anstellte, genauere Aufschlüsse geliefert. Etzinger gelangte zunächst bei seinen Verdauungsversuchen mit leimgebenden Geweben (Nackenband, Sehnen, Knorpel, Knochen) zu dem Resultate, dass die Lösung dieser Gewebe in Salzsäure durch Zusatz von Pepsin sehr unterstützt wird und zeigte ferner bei den mit einem Hunde angestellten Fütterungsversuchen, dass nach ausschliesslicher Aufnahme von Knochen, Knorpel oder Sehnen eine nicht unerhebliche Vermehrung der Harnstoffausscheidung eintrat, aus welcher deutlich hervorging, dass die Sehnen am leichtesten und in grösster Masse, etwas weniger vollkommen die Knorpel zur Verdauung gelangten, während von der organischen Substanz der Knochen, offenbar wegen der raschen Wanderung derselben durch den Darmkanal, eine geringere Menge (53 p. c. des verabreichten Knochenknorpels) gelöst und resorbirt wurden.

Es ging somit aus diesen Versuchen zweifellos hervor, dass das leimgebende Gewebe, ebenso wie dies von C. Voit für den Leim dargelegt worden war, bei der Ernährung des Carnivoren eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen im Stande ist.

Um nun zunächst festzustellen, ob event. in welchem Maasse der Leim von Herbivoren verdaut und resorbirt wird, erhielt ein ausgewachsener Hammel, dessen Stickstoffausscheidung im Harn nach längerer gleichmässiger Heufütterung eine vollkommen constante geworden war und im Durchschnitte 9,64 Grm. pro Tag betrug, neben der früheren Quantität Heu täglich 40 Grm. lufttrockenen Leim in warmem Wasser gelöst, was mit Ausnahme der ersten beiden Versuchstage stets ohne den geringsten Verlust bewerkstelligt werden konnte. In diesen dem Hammel täglich eingegebenen 40 Grm. lufttrockenen Leimes waren der ausgeführten Bestimmung gemäss 5,12 Grm. Stickstoff enthalten. Von dem mittels Harntrichter von Gummi täglich quantitativ gesammelten Harn wurden regelmässig zwei Stickstoffbestimmungen ausgeführt und hierbei in Allem, wie bereits früher (Journ. f. Landwirthschaft 1875. 22. 307) ausführlich beschrieben, verfahren. Die aus dem Mittel zweier übereinstimmender Analysen erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Datum	Lebendgewicht	Aufnahme		Harn		
	Pfd.	Futter	Wasser Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	Stickstoff Grm.
7. August	87,5	Pro Tg. 2 Pf. Wiesenheu ohne Leim	850	990	1,034	9,66
8. „	87,5		3200	1326	1,021	9,66
9. „	87,5		2505	1498	1,021	9,46
10. „	87,5		2670	1666	1,020	9,51
11. „	87,5		2890	2065	1,015	9,87
Mittel:	—	—	2423	1509	1,022	9,63
14. August*	87,0	Pro Tag 2 Pfd. Wiesenheu und 40 Grm. Leim	4555	3105	1,010	14,92
15. „	86,0		2280	1644	1,023	15,00
16. „	88,0		3620	1821	1,016	14,86
17. „	88,0		4100	2835	1,015	15,59
18. „	88,0		3630	2805	1,009	15,14
19. „	89,0		3840	2520	1,013	14,72
20. „	88,0		2500	1591	1,029	—
Mittel:	—	—	3504	2332	1,015	15,40

Aus obigen Zahlen ergiebt sich, dass die Stickstoffausscheidung im Harn nach Verabreichung von 40 Grm. lufttrocknem Leime pro Tag eine der aufgenommenen Leimmenge nahezu entsprechende Vermehrung um 5,41 Grm. erfahren hat, woraus weiter geschlossen werden darf, dass der Leim auch vom Herbivoren verdaut und resorbirt wird. Gleichzeitig geht aus der durchschnittlichen Wasseraufnahme und Harnausscheidung hervor, dass beide in Folge der Leimfütterung eine nicht unwesentliche Vermehrung erfahren haben.

Während bei Hammel I. das Verhalten des Leimes im Körper des Herbivoren festgestellt wurde, erhielt ein zweiter Hammel gleichen Alters und gleicher Race, dessen Stickstoffausscheidung ebenfalls nach längerer gleichmässiger Heufütterung constant geworden war, neben seinem früheren Futter täglich 75 Grm. lufttrocknen Fischguano mit 6,96 Grm. Stickstoff.

Es sollte jetzt bei diesem Thiere in derselben Weise wie bei Hammel I festgestellt werden, welchen Einfluss die Zugabe obiger Fischguanomenge auf die Stickstoffausscheidung im Harn verursachte, wobei sich folgende Resultate ergaben:

*Am 12. und 13. August wurde der Harn, da an diesen beiden Tagen Verluste beim Eingeben des Leimes Statt gefunden hatten, nicht gesammelt.

Hammel II.

Datum	Lebendgewicht	Aufnahme		Harn		
	Pfd.	Futter	Wasser Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	Stickstoff Grm.
7. August	98,0	2 Pfd. Wiesenheu ohne Fischguano	2700	1735	1,020	9,61
8. „	97,0		1510	645	1,057	10,75
9. „	96,5		1965	858	1,034	9,54
10. „	98,0		2190	673	1,048	10,01
11. „	98,0		2115	598	1,046	9,70
Mittel:	—	—	2096	902	1,041	9,92
12. August	98,0	2 Pfd. Wiesenheu und 75 Grm. Fischguano	1865	686	1,053	11,84
13. „	98,5		3245	801	1,040	13,28
14. „	98,0		2070	1126	1,032	13,94
15. „	98,5		2600	1444	1,023	14,28
16. „	98 5		2330	1348	1,032	14,03
17. „	98,5		2780	1645	1,028	14,26
18. „	99,0		2270	1259	1,028	13,76
19. „	99,0		2580	1126	1,034	14,39
20. „	99,0		2800	1313	1,028	15,13
21. „	99,5		2850	1852	1,019	14,96
Mittel:*	—	—	2535	1390	1,028	14,34

Zunächst macht sich aus obigen Zahlen bemerkbar, dass die Verabreichung des Fischguano allerdings eine nicht unbedeutende Vermehrung (4,42 Grm.) der Stickstoffausscheidung im Harn hervorgerufen hat, dass dieselbe indess keineswegs, wie dies bei der Leimfütterung der Fall war, mit dem Stickstoffgehalte (6,96 Grm.) der täglich aufgenommenen Fischguanomenge übereinstimmt. Der Grund für diese Erscheinung kann ein zweifacher sein.

Einerseits ist es nämlich möglich, dass nicht aller in Form von Fischguano eingeführter Stickstoff verdaut und resorbirt wurde oder dass in Folge der Fischguanobeigabe die Verdaulichkeit des Wiesenheueiweisses eine Depression erfuhr und deshalb eine etwas geringere Menge Stickstoff im Harn ausgeschieden wurde; andererseits darf aber auch nicht unberücksichtigt bleiben, dass ein Theil dieses Fischguanostickstoffes in Form von Eiweiss und ein anderer in Form von leimgebendem Gewebe vorhanden war, von denen ersteres im Körper zum Ansatze gelangen konnte, letzteres dagegen nicht. Es bleibt daher nicht ausgeschlossen, dass, selbst wenn aller Stickstoff verdaut und resorbirt worden wäre, doch ein Theil desselben, welcher angesetzt wurde, im Harn nicht zur Ausscheidung gelangte.

Wenn schon nun insbesondere aus den umfassenden Untersuchungen, welche u. A. Bischof und Voit (Die Gesetze der Ernährung der Fleischfresser 1860) mit dem Hunde, sowie W. Henneberg (Beiträge zur Fütterung der Wiederkäuer 1870) und F. Stohmann (Biolog. Studien. 1873. 131) mit dem Rinde, Schafe und der Ziege anstellten, zweifellos hervorgeht, dass die Eiweisszufuhr in der Nahrung vielmehr den Eiweissumsatz als den Eiweissansatz (nach dem N-Gehalte des Harns bemessen) be-

*Beim Berechnen der Mittelzahlen sind die beiden ersten Tage (12. u. 13. Aug.) unberücksichtigt geblieben, da die Ausscheidung an denselben augenscheinlich noch keine Gleichmässigkeit erlangt hatte.

Grenze die Vermehrung des Eiweisses in der Nahrung zugleich mit dem Eiweissumsatze auch den Eiweissansatz steigert. Es war deshalb auch unter obigen Verhältnissen (Fütterung mit Wiesenheu und Beigabe kleiner Eiweissmengen) ein Ansatz von Eiweiss im Körper des Versuchsthieres in Folge der vermehrten Eiweisszufuhr nicht unwahrscheinlich.

Zur weiteren Prüfung dieses Fischguano, insbesondere zur Feststellung über das Verhalten seines Eiweisses und leimgebenden Gewebes im Körper des Herbivoren wurden jetzt folgende 4 Futterungsperioden durchgeführt.

Zunächst erhielten die bereits oben angeführten ausgewachsenen Southdown-Merinohammel, welche sich in eigens für derartige Futterausnutzungsversuche eingerichteten „Zwangsställen" befanden, längere Zeit hindurch gleichmässig pro Tag u. Stück 800 Grm. lufttr. = 730,4 Grm. trocknes Wiesenheu und 200 Grm. lufttr. = 187,2 Grm. trocknen Haferschrot, in welcher Futtermischung zusammen 16,5 Grm. Stickstoff enthalten waren. In der nächsten zweiten Periode wurde die Hälfte des Haferschrotes durch eine dem Stickstoffgehalte desselben äquivalente Menge Fischguano ersetzt, so dass das Futter jetzt pro Tag und Stück aus 800 Grm. lufttrocknen Wiesenheu, 100 Grm. lufttrocknen Haferschrot und 19,65 Grm. lufttr. Fischguano mit wiederum genau 16,5 Grm. Stickstoff bestand.

In der dritten Periode erhielten beide Versuchsthiere regelmässig pro Tag und Stück 400 Grm. lufttr. Wiesenheu, 400 Grm. lufttr. Strohhäcksel, 100 Grm. lufttr. Haferschrot und 65,2 Grm. lufttr. Fischguano, in welchem Futter ebenfalls genau 16,5 Grm. Stickstoff enthalten waren. Schliesslich wurde in der letzten 4. Periode den Versuchsthieren pro Tag und Stück 600 Grm. lufttr. Strohhäcksel, 1000 Grm. frische Rüben und 131,9 Grm. lufttr. Fischguano mit gleichfalls 16,5 Grm. Stickstoff verabreicht. Ausserdem erhielt jedes Versuchsthier während der gesammten Versuchsdauer täglich 5 Grm. Kochsalz und Tränkwasser ad libitum.

Die einzelnen Futtermittel erhielten die Thiere stets getrennt; nur der Fischguano wurden ihnen in der 2. und 3. Periode mit Haferschrot und die Rüben in der 4. Periode mit dem Strohhäcksel gemengt vorgelegt. Auf diese Weise war eine sichere Controle, ob jedes Versuchsthier das ihm vorgelegte Futterquantum auch wirklich vollständig consumirt hatte, leicht möglich, und konnten etwa verbleibende Futterreste (die übrigens nur bei Heu und Stroh und auch hier nur in ganz geringer Menge, niemals dagegen beim Fischguano, Hafer schrot oder bei den Rüben vorkamen) gesammelt, zurückgewogen und nach nochmaliger Trockensubstanzbestimmung und Analyse von der Gesammtfutteraufnahme in Abzug gebracht werden.

Die für die einzelnen Fütterungsperioden erforderlichen Mengen von Futtermitteln waren bereits vor Beginn des Versuches gleichmässig gemengt und hierauf Durchschnittsproben derselben nach den üblichen Methoden analysirt worden, wobei sich folgende Zusammensetzung derselben ergab.

In 100 Gewthln. wasserfreier Substanz waren enthalten:

	Wiesenheu	Haferschrot	Fischguano	Stroh Nr. I.	Stroh II.	Rüben
Proteïn*	11,00	12,19	62,19	3,75	3,38	5,22**
Stickstoff	(1,76)	(1,95)	(9,95)	(0,60)	(0,54)	(0,90)
Aetherextr.	4,15	5,43	2,26	2,06	2,31	0,68
Rohfaser*	29,72	10,68	—	45,60	41,67	5,73
Nfr. Extrstffe	48,27	67,18	2,34	43,96	45,16	83,18
Asche*	6,86	4,52	33,21	4,63	7,48	5,19

*Der Proteïngehalt ist durch Multiplication des Stickstoffgehaltes mit 6,25 erhalten; die Rohfaser ist stickstoff- und aschefrei, sowie die Asche kohle- und kohlensäurefrei berechnet; dasselbe ist bei allen nachfolgenden Rohfaser- und Aschebestimmungen der Futterreste u. Fäces der Fall.

**Nach Abzug des in Form von Salpetersäure vorhandenen Stickstoffes.

Versuchen wir ausserdem noch festzustellen, in welchem Mengenverhältnisse das Eiweiss und das leimgebende Gewebe im Fischguano vorhanden ist, so haben wir zunächst zu berücksichtigen, dass die Analyse desselben einen Gehalt von 33,21 p. c. Asche und 9,95 p. c. Stickstoff nachweist. Nehmen wir nun an, dass der hauptsächlich aus Calciumphosphat bestehende Aschegehalt des Fischguano fast durchweg von Knochensubstanz herrührt*, so lässt sich wenigstens annähernd berechnen, dass im Fischguano etwa 20 p. c. Knochenknorpel mit 18,2 p. c. oder 3,6 Grm. Stickstoff und etwa 40 p. c. andere stickstoffhaltige Substanzen (insbesondere Eiweiss) mit durchschnittlich 16 p. c. oder 6,35 Grm. Stickstoff enthalten sind.

Bei allen nachfolgenden Zusammenstellungen der Resultate ist der Einfachheit wegen der Stickstoffgehalt des Fischguano ebenso wie derjenige der obigen Futtermittel mit 6,25 multiplicirt als „Protein" in Rechnung gebracht.

Der für die 4 Fütterungsperioden erforderliche Fischguano und das Haferschrot befanden sich in fest verschlossenen grossen Flaschen aufbewahrt, damit ihr Trockensubstanzgehalt unverändert blieb; von beiden wurde nur ein Mal, vom Wiesenheu und Strohhäcksel dagegen vor Beginn einer jeden Periode der Trockensubstanzgehalt bestimmt und darnach die für die verschiedenen Fütterungsperioden erforderlichen Mengen an lufttrockner Substanz berechnet. Die zur Verfütterung verwendeten Rüben waren von möglichst gleicher Grösse ausgewählt u. durch Abputzen u. Abwaschen von anhängenden Unreinigkeiten befreit. Zur Trockensubstanzbestimmung und Analyse wurden verschiedene Exemplare in Scheiben zerschnitten u. an Fäden aufgereiht, zunächst bei niedrigerer Temperatur, später bei 100° C. getrocknet.

*Der Aschegehalt der Fischknochen unterliegt nach den bis jetzt vorliegenden Analysen viel grösseren Schwankungen als derjenige der Säugethierknochen. Die Knochen der Dorsche haben nach Fremy's Untersuchungen einen Aschegehalt von etwa 60 p. c. und einen Knorpelgehalt von ca. 40 p. c. Für 30 p. c. Asche des Fischguanos berechnen sich demnach etwa 20 p. c. Knochenknorpel.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Chromeisen und einige andere Legirungen, von Kern. Experimente haben dargethan, dass bei Anwendung von Chromeisen statt Spiegeleisens ein ausserordentlich weicher Stahl erhalten wird; Stangen, die bei diesen Experimenten dargestellt worden sind, wurden sehr leicht gebogen, selbst durch Handkraft. Es ist aus diesen Versuchen zu ersehen, dass die Anwendung der Chromeisenlegirung beschränkt werden muss, weil der Stahl zu den meisten Zwecken zu weich erscheint, wie z. B. als Material für Schienen, Achsen, Radreifen etc.

Während einiger Experimente mit den Chromeisenlegirungen wurde ein seltsames Phänomen beobachtet. Es ist allgemein bekannt, dass Chrom ausserordentlich hart ist und selbst den gehärteten Stahl ritzt, während eine Legirung erlangt wurde, die völlig schmiedbar ausfiel, u. im frischen Zustande leicht gebogen werden konnte. Es wurde auch bemerkt, dass bei Oeffnung der Tiegel zuweilen nichts als Schlacken, beim Zerbrechen der Tiegel aber die Legirung in den Boden derselben eingedrungen gefunden wurde. Das mag durch die corrodirende Wirkung der flüssigen Legirung herbeigeführt sein, die öfters sogar durch den Boden der Graphittiegel dringt. Die oben erwähnte Legirung wurde analysirt und durchschnittlich folgende Zusammensetzung gefunden: Metallisches Eisen 96,40 p. c., metallisches Chrom 2,30 p. c., Kohle Spuren, Calcium und Silicium 1,30 p. c.

Durch Schmelzung einer Mischung von Gusseisen, Zinn und Blei wurden die folgenden Verhältnisse in der Legirung erlangt: Gusseisen 79 p. c., Zinn 19,50 p. c., Blei 1,50 p. c. Die Legirung hat ein schönes Ansehen und füllte die Gussformen ganz besonders aus, so dass sie zu den kleinsten Artikeln gebraucht werden konnte. Die Legirung ist auch einigermaassen schmiedbar. (Engin. and Min. J. 1875, Nr. 26; B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 315.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 48. **Chemisches** 29. November 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Versuche über Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren. Ausgeführt auf der Versuchsstation Proskau unter Mitwirkung von KELLNER, SCHRODT und WIMMER, von H. WEISKE. (Forts.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Hellmann, Ueber die *Sommerregenzeit Deutschlands.* (Pogg. Ann. **159.** 36.)

A. Sprung, Experimentelle Untersuchungen über die *Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen.* (Pogg. Ann. **159.** 1.)

R. Clausius, Bemerkungen zu dem Aufsatze von OETTINGEN über *Temperatur und Adiabate.* (Pogg. Ann. **159.** 327.)

Puschl, Neue Sätze der *mechanischen Wärmetheorie.* I. Von der bei Volumveränderungen der Körper entwickelten oder verschluckten Wärme. (Wien. Sitzungsber. **73.** 51; C.-Bl. 1876. 161.)

II. *Von den das Volumen der Körper bedingenden Kräften.* Theoretische Gründe führen hier den Vf. zu dem Schlusse, dass in einem Körper am Ende eines Kreisprocesses im Allgemeinen nicht blos die Wärme, sondern auch die andere in ihm noch vorhandene und sein Volumen mitbedingende Kraftart eine positive oder negative äussere Arbeit gethan habe. Die Resultate der Edlund'schen Versuche über die Erwärmung sich zusammenziehender Metalldrähte erscheinen als ein erster experimenteller Beweis dieser theoretischen Folgerung. Wenn dem so ist, dann kann jene Kraftart ähnlich wie die Wärme durch mechanische Kräfte erzeugt und vernichtet, von den Körpern abgegeben und aufgenommen, in denselben von Ort zu Ort übertragen und also fortgepflanzt werden; sie kann dann nur in einer inneren Bewegung der Materie bestehen. Es wird die Ansicht ausgesprochen und näher zu begründen versucht, dass, wie die Wärme durch transversale, die andere Kraftart durch longitudinale Vibrationen des Aethers bedingt sei. (Wien. Anz. 1876. 60; Wien. Sitzungsber. **73.** 345.)

A. v. Ettingshausen, Beobachtung der *Verzögerung im Verlaufe der Inductionsströme mittels des Stimmgabel-Apparates.* (Pogg. Ann. **159.** 51.)

E. Lommel, Ueber die *kleinste Ablenkung im Prisma.* (Pogg. Ann. **159.** 329.)

2. Allgemeine Chemie.

J. W. Brühl, Ueber *Dampfdichtebestimmungen.* (Ber. Chem. Ges **9.** 1368.)

Jul. Thomsen, Vermeintliche *Beziehung zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalente und den Moleculargewichten.* Wie vor einiger Zeit BAUER (S. 657) zeigt jetzt auch Vf., dass der von KLINGEL vermuthete Zusammenhang zwischen dem mechanischen Wärmeäquiv. und den Moleculargewichten (S. 531) nicht existirt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1355.)

L. Troost und **P. Hautefeuille,** Ueber die Gesetze der *Zusammendrückbarkeit u. die Ausdehnungscoëfficienten einiger Dämpfe.* Die Vff. haben von diesen Gesichtspunkten aus das Chlorsilicium, das Kohlenstofftetrachlorid und das Phosphortrichlorid untersucht. Bei 100° und selbst noch bei 180° nimmt das Volum dieser Dämpfe mit steigendem Drucke rascher ab als es das Mariotte'sche Gesetz erfordern würde. Die mittleren Ausdehnungs-

coëfficienten der Dämpfe sind ebenfalls stärker als der der Luft. Man fand für $SiCl_4$ zwischen 100 und 125° 0,00449, zwischen 125 u. 180° 0,00399; für CCl_4 0,00470, resp. 0,00414; für PCl_3 0,00489, resp. 0,00417. (C. r. **83**. 333.)

3. Anorganische Chemie.

Trève und **Durassier**, Ueber die *ciselirende Wirkung der Säuren auf verschiedene Metalle*. Man nimmt an, dass die bei Einwirkung von Säuren auf Metalle an der Oberfläche der letzteren entstehenden Figuren durch die innere Structur der Metalle bedingt seien. Dies ist nach den Vff. nicht statthaft. Vielmehr stehen die Figuren in Beziehung zur äusseren Wirkung, welche die sich entwickelnden Gasblasen an der Oberfläche ausüben. Die Vff. führen mehrere Versuche an. (C. r. **83**. 744.)

R. Godeffroy, Die *Silicowolframate des Cäsiums und Rubidiums*. Silicowolframsaures Cäsium. $SiW_{12}O_{42}Cs_8$, silicowolframs. Rubidium, $SiW_{12}O_{42}Rb_8$ (Ber. Chem. Ges. **9**. 1363.)

R. Fassbender, Ueber einige *Doppelsalze des Calciumsulphates mit anderen Salzen:* Kaliumcalciumsulphat, $CaSO_4 + K_2SO_4$, Kaliumcalciumsulphatchlorid, $CaSO_4 + K_2SO_4 + 2KCl + H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1358.)

A. Lehmann, Bemerkung über *grünes Ultramarin*. In Bezug auf die Angabe von Philipp (S. 611), dass blaues Ultramarin beim Erhitzen mit Natriumsulphat und Kohle in grünes übergehe, theilt Vf. mit, dass diese Reaction auch von ihm gefunden worden ist u. zwar an blauem Ultramarin Nr. 2 von Marienberg in Hessen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1376.)

M. Jungk, Ueber das *Verhalten der Auflösung von molybdäns. Ammon in Salpetersäure zum Lichte*. Die zur Fällung der Phosphorsäure benutzte Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure setzt bei der Aufbewahrung fast stets einen intensiv gelben krystallinischen Niederschlag ab, auch wenn man dieselbe nach ihrer Bereitung 24—28 Stdn. stehen gelassen und von der sich fast stets bildenden Trübung abfiltrirt hat. Derselbe bildet mit der Zeit fest zusammenhängende Schalen, die am Boden und den Gefässwänden festsitzen, sich in Ammon leicht lösen und sich überhaupt ganz wie der bekannte Niederschlag mit Phosphorsäure zu verhalten scheinen, für den sie auch häufig gehalten werden. Wiederholte Versuche haben dem Vf. jedoch gezeigt, dass obiger Niederschlag, der sich auch nach vorheriger Filtration absetzt, keine Spur Phosphorsäure enthält, da selbst mehrere Gramm davon — in Ammon gelöst und mit Magnesiamischung versetzt — keinen Niederschlag gaben. Es scheint derselbe vielmehr lediglich eine andere Modification von Molybdänsäure zu sein, die durch die Einwirkung des Lichtes auf obige Lösung gebildet wird. Es empfiehlt sich daher die Molybdänlösung in Flaschen von möglichst dunklem Glase an vor Licht geschützten Orten aufzubewahren. Hier hat sich die Menge des sich bildenden Niederschlages, seitdem statt der früheren Flasche von weissem eine solche von dunkel gelbgrünem Glase genommen wurde, ungemein vermindert. Dagegen entstand in einem Glase, welches mit einer schon Wochen lang bereiteten, fast ganz klar gebliebenen und nochmals filtrirten Lösung einige Stunden dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde, eine starke sich stets vermehrende Trübung, während in einer mit eben dieser Lösung unter Abhaltung des Lichtes gefüllten und daneben gestellten Flasche eine Trübung nicht entstand. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 290.)

4. Organische Chemie.

D. Djakonow, *Reduction der Säurechloride zu Alkoholen* nach Saytzeff. Vf. empfiehlt bei diesem Verfahren das Natriumamalgam durch Natrium zu ersetzen. Diese Darstellungsweise liefert gegen 20 p. c. normalen Butylalkohol, während mit Natriumamalgam nur 12 p. c. erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1312.)

S. Prschibiteck, Einwirkung von *Cyanwasserstoff und Salzsäure auf Propylaldehyd*. Hierbei hat Vf. α-Oxybuttersäure, $CH_3CH_2CH.OH.COOH$, erhalten. Diese Entstehungsweise bestätigt die bereits von Markownikoff festgestellte Structur dieser Säure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1312.)

G. Lawrinowitsch, *Oxydation des Pinakolins*, $C_8H_{16}O$. Dieses Pinakolin, welches aus dem durch Reduction von Methyläthylketon dargestellten Pinakon, $C_8H_{18}O_2$, erhalten wurde, lieferte bei der Oxydation Dimethylessigsäure, $(CH_3)(C_2H_5)COOH$, und Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1312.)

Fr. Krüger, Ueber *Isomerien bei organischen Sulphinverbindungen*. Die Sulphinverbindungen sind im Jahre 1864 von v. Oefele (1865. 220) entdeckt und später durch Dehn, Cahours und Schöller genauer bekannt geworden. Trotz dieser zum Theil umfassenden Untersuchungen schien es dem Vf. geeignet, das Studium der Sulphine wieder aufzunehmen, namentlich auch deshalb, weil er glaubte, dass diese Verbindungen einen Anhalt bieten würden, die Frage, ob die vier Affinitäten des Schwefels unter sich gleich seien oder nicht, zu beantworten. Sind nämlich die aus Jodmethyl, CH_3J, und Schwefeläthyl, $S(C_2H_5)_2$, erhaltenen Verbindungen identisch mit den durch Einwirkung von Jodäthyl, C_2H_5J, auf Aethyl-

methylsulphin, $S.C_2H_5.CH_3$, entstehenden Körpern, so würde dies die Gleichwerthigkeit der Valenzen bestätigen; dagegen müsste man auf eine Verschiedenheit derselben schliessen, wenn die so erhaltenen Verbindungen nur isomer sind. Das für diese Untersuchungen nöthige Schwefeläthyl verschaffte sich Vf. durch Einleiten von Chloräthyl in alkoholische Schwefelkaliumlösung. Die Darstellung des Chloräthyls wiederum geschah nach Groves' Vorschrift durch Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende alkoholische Lösung von Chlorzink (1874. 564). Hierbei bemerkt Vf., dass nicht selten eine reichliche Menge Aethyläther bei dieser Reaction entsteht, der die Ausbeute sehr beeinträchtigen kann. Diese Beobachtung stimmt mit der von Schorlemmer (1875. 115) überein. Vf. hat gefunden, dass diese Aetherbildung namentlich dann Statt findet, wenn man zur Lösung von 1 Thl Chlorzink nur $1^1/_2$ Thle. Alkohol anwendet, und ferner, wenn die alkoholische Chlorzinklösung von Beginn der Operation an im Sieden erhalten wird; mischt man dagegen 1 Thl. Chlorzink mit 2 Thln. oder noch mehr Alkohol, und beginnt das Erhitzen der Lösung erst nach ihrer vollständigen Sättigung mit Salzsäuregas, so bildet sich entweder gar kein Aethyläther oder nur Spuren davon. Die Angabe von Groves, dass, so lange noch unveränderter Alkohol vorhanden ist, sämmtliche eingeleitete Salzsäure absorbirt werde, fand Vf. nicht bestätigt. Sobald nämlich die regelmässige Bildung von Chloräthyl begann, konnte in dem entweichenden Gasstrome mittels Ammoniak freie Salzsäure nachgewiesen werden, selbst wenn dieselbe nur langsam in die alkoholische Chlorzinklösung geleitet wurde.

Das durch Einleiten von Chloräthyl in alkoholische Schwefelkaliumlösung dargestellte Schwefeläthyl, dessen Siedep. bei 91° liegt, wurde mit Jodmethyl im molecularen Verhältnisse gemischt, der Mischung ungefähr $^1/_4$ Vol. Wasser zugesetzt und das Ganze so lange in einer Retorte, die mit Rückflusskühler versehen war, im Wasserbade erhitzt, bis es sich zu einer homogenen rothbraunen, syrupdicken Flüssigkeit vereinigt hatte. Aus dieser Flüssigkeit, die den Geruch nach Schwefeläthyl nicht mehr besass, konnten weder durch wochenlanges Stehenlassen unter dem Exsiccator, noch durch Concentriren auf dem Wasserbade Krystalle erhalten werden. Sobald dieselbe auch nur schwach erwärmt wird, tritt der Geruch nach Schwefeläthyl wieder auf, ein Zeichen, dass sich die gebildete Verbindung zersetzt. Da es unmöglich war, die Jodverbindung zu reinigen, so bereitete sich Vf. daraus durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber das Chlorid. Aber auch dieses ist unkrystallisirbar; es trocknet im Vacuum nur zu einem hellen dicken Syrup ein; beim Erwärmen zersetzt es sich. Ein gleich ungünstiges Resultat gab das Oxydhydrat, welches aus der Jodverbindung durch frisch gefälltes Silberoxyd erhalten wurde. Dasselbe ist eine starke Base, die begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt und mit Säuren neutrale Salze bildet. Es wurde versucht, die salpeters., schwefels., oxals. u. pikrins Verbindung davon darzustellen. Die beiden erstgenannten Salze krystallisiren im Vacuum in langen Nadeln, die an der Luft sofort zerfliessen; Oxalsäure u. Pikrinsäure gaben keine isolirbaren krystallisirenden Verbindungen. Da die auf diese Weise erhaltenen Körper zur weiteren Untersuchung unbrauchbar waren, stellte Vf. folgende Doppelverbindungen des Aethyl- und Methylsulphins dar:

Diäthylmethylsulphin-Platinchlorid, $2S.[(C_2H_5)_2CH_3]Cl.PtCl_4$;
Diäthylmethylsulphin-Goldchlorid, $S[(C_2H_5)_2CH_3]Cl.AuCl_3$;
Diäthylmethylsulphin-Quecksilberchlorid, $S[(C_2H_5)_2CH_3]Cl.6HgCl_2$;
Diäthylmethylsulphincyanid-Quecksilberjodid, $S[(C_2H_5)_2CH_3]CN.HgJ_2$.

Eine andere Versuchsreihe ging in dem oben erwähnten Sinne von dem *Aethylmethylsulphid*, $S(C_2H_5)(CH_3)$ aus. Man erhält diese Verbindung, wenn man Jodmethyl zu überschüssigem Natriummercaptid tropfen lässt und die Mischung zuletzt zur Beendigung der Reaction in einer Retorte, welche mit einem Rückflusskühler verbunden ist, im Wasserbade erhitzt. Hierbei soll die Reaction nach folgendem Schema verlaufen:

$$S.C_2H_5Na + CH_3J = S.C_2H_5.CH_3 + NaJ.$$

Carius (Ann. Chem. Pharm. 119. 315) beschreibt das Aethylmethylsulphid als eine unangenehm riechende, bei 58,8—59,5° (corr.) siedende Flüssigkeit. Beim Fractioniren des aus Natriummercaptid und Jodmethyl erhaltenen Reactionsproductes destillirte nichts bei der von Carius angegebenen Temperatur über, dagegen fand sich ein constanter Siedep. bei 65—66° (uncorr.). Um sicher zu sein, dass man den gewünschten Körper wirklich unter den Händen hatte, wurde eine Elementaranalyse davon gemacht und diese ergab die Zusammensetzung von $S.C_2H_5.CH_3$. Das so erhaltene Aethylmethylsulphid wurde mit Jodäthyl im molecularen Verhältnisse, nach Zusatz von etwas Wasser so lange im Wasserbade in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler erhitzt, bis das Ganze eine homogene rothbraune Flüssigkeit bildete. Der Zusatz von Wasser ist deshalb unerlässlich, weil die trocknen Substanzen unter gewöhnlichem Drucke nicht aufeinander einwirken. Das Aethylmethyläthylsulphinjodid, $S.C_2H_5.CH_3.C_2H_5J$, krystallisirt im Vacuum in langen, äusserst zerfliesslichen Nadeln. Aus dem Jodid wurde durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber die Chlorverbindung des Aethylmethyläthylsulphins gewonnen. Dieselbe krystallisirt nicht. Das salpetersaure und das schwefelsaure Aethylmethyläthylsulphin, bereitet durch Neutralisiren

des Oxydhydrates mit Salpetersäure, beziehungsweise Schwefelsäure, sind ebenso zerfliesslich, als die analogen Diäthylmethylsulphinverbindungen. Aus dem Aethylmethysulphinchlorid, resp. -jodid wurden folgende Doppelverbindungen dargestellt:

Aethylmethyläthylsulphin-Platinchlorid, $2S[C_2H_5)(CH_3)(C_2H_5)]Cl.PtCl_4$;
Aethylmethyläthylsulphin-Goldchlorid, $S[(C_2H_5)(CH_3)(C_2H_5)]Cl.AuCl_3$;
Aethylmethyläthylsulphin-Quecksilberchlorid, $S[(C_2H_5)(CH_3)(C_2H_5)]Cl.2HgCl_2$;
Aethylmethyläthylsulphincyanid-Quecksilberjodid, $S[(C_2H_5)(CH_3)(C_2H_5)]CN.HgJ_2$

Eine Vergleichung dieser entsprechenden Doppelverbindungen ergab, dass das durch Vereinigung von Jodmethyl und Schwefeläthyl entstandene Sulphinjodid, $S[(C_2H_5)_2(CH_3)]J$, nur isomer, nicht identisch mit der aus Jodäthyl und Aethylmethylsulphid gewonnenen Verbindung $S[(C_2H_5)(CH_3)(C_2H_5)]J$ ist. Vf. stellt diese Unterschiede übersichtlich zusammen. — Hieraus endlich ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass die vier Affinitäten des Schwefels in den Sulphinverbindungen unter sich nicht gleich sind, da man sonst die Verschiedenheiten der isomeren Verbindungen nicht deuten könnte, falls man nicht etwa zu der Annahme greifen will, dass man es bei dieser Körperclasse nur mit molecularen Anlagerungen zu thun habe. Gegen diese Annahme spricht jedoch ihr ganzes chemisches Verhalten, die Leichtigkeit, mit der sie sich bilden, ihre Stabilität und namentlich noch der Umstand, dass dieselben, entgegen der bis jetzt herrschenden Ansicht, bei der Destillation nicht glatt in ihre Componenten zerfallen. Bei der Destillation der Jodide tritt stets Jodwasserstoffs. in grossen Massen auf, ein Theil geht unzersetzt über, der Rest zerfällt unter Jodabscheidung in Producte, die einen Siedepunkt von 30° bis über 150° zeigen. Destillirt man Triäthylsulphinoxydhydrat, welches, wenn es eine Molecularverbindung wäre, sich in Schwefeläthyl und Aethylalkohol spalten müsste, so geht ein Oel über, das schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Dasselbe ist zwischen 45° und 85° vollständig flüchtig, also sicher kein Schwefeläthyl, dessen Siedepunkt bei 91° liegt. Aus dem zwischen 82 und 83° aufgefangenen Theile des Destillates scheiden sich beim Stehen weisse nadelförmige Krystalle ab. Eine Formel für diese Verbindung konnte bisher aus den Analysen nicht gewonnen werden. Auch der vollständig veränderte chemische Charakter der Körper, aus denen die Sulphinverbindungen sich zusammensetzen, sowie die Leichtigkeit, mit der sie weitere Doppelverbindungen mit anderen Salzen eingehen, lässt sich nicht wohl mit der Annahme, dass dieselben sogen. Molecularverbindungen seien, vereinigen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 193.)

K. Reimer und **Ferd. Tiemann**, Ueber die *Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol* in alkalischer Lösung. Hierbei entstehen gleichzeitig Paroxybenzoësäure und Salicylsäure:

$$C_6H_5ONa + CCl_4 + 5NaHO = C_6H_4 < \begin{matrix} COONa \\ ONa \end{matrix} + 4NaCl + 3H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 1285.)

K. Reimer und **Ferd. Tiemann**, Ueber die *Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren* in alkalischer Lösung. Die Verff. haben die früher (S. 565) von ihnen zur Anwendung gebrachte Chloroformreaction unter Mitwirkung von Hasse, Herzfeld, Lewy, Reimer II. und Schotten noch auf eine grössere Anzahl von Phenolen ausgedehnt und dabei gefunden, dass dieselbe eine allgemeine ist, soweit im Benzolkerne hydroxylirte aromatische Verbindungen in Betracht kommen; dagegen sind alle Bemühungen, in das Molekül der der Fettreihe angehörigen Alkohole in analoger Weise eine Aldehydgruppe einzuführen, bis jetzt gescheitert. Sie haben aus den verschiedenen Kresolen eine Anzahl von Homologen der salicyligen Säure und des Paroxybenzaldehyds, aus Brenzcatechin den bei 150° schmelzenden Protocatechualdehyd, aus Resorcin einen bei 134 bis 135° schmelzenden, gut krystallisirenden Aldehyd, aus Guajacol neben Vanillin einen zweiten isomeren Aldehyd, welcher flüchtiger ist als das Vanillin und dessen Eigenschaften vielfach mit denen der salicyligen Säure übereinstimmen, dargestellt und in letzter Zeit auch Hydrochinon, Orcin, Thymol, Eugenol und die beiden Naphtole in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen. Die auf diese Weise sich in grösserer Mannigfaltigkeit ergebenden neuen Verbindungen erfordern jedoch zu ihrer genauen Charakterisirung längere Zeit; die Verff. werden daher im Zusammenhange erst später über dieselben berichten können. Schon jetzt können sie aber aus ihren Versuchen folgern, dass aus den einfacher zusammengesetzten Phenolen gewöhnlich, wie aus dem Phenole selbst, gleichzeitig zwei Aldehyde gebildet werden. Die Eigenschaften der so dargestellten Aldehyde, sowie ihre theilweise bereits erforschten Beziehungen zu Verbindungen von bekannter Constitution weisen deutlich darauf hin, dass sie stets entweder vom Orthoxy- oder vom Paroxybenzaldehyd abgeleitet werden müssen. Auf die vorwiegende Bildung von Derivaten des einen oder anderen Aldehyds üben nach allen bisherigen Beobachtungen die verschiedenen Alkalien, Kalium- oder Natriumhydrat, keinen Einfluss aus.

Da die im Benzolkerne hydroxylirten aromatischen Verbindungen sämmtlich substi-

Wasserstoffatome des letzteren Atome anderer Elemente oder Atomgruppen in ihren Molekülen vorhanden sind, so ist es natürlich, weil der einfachste Fall, dass die Chloroformreaction bei derartigen Substanzen dann immer genau ebenso wie bei dem Phenole verläuft, dieselben durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen den Aldehydrest in Abkömmlinge der salicyligen Säure oder des Paroxybenzaldehyds verwandelnd, wenn in ihren Molekülen die substituirenden Atomcomplexe oder Atome anderer Elemente nicht mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, an welche die Aldehydreste im Phenol treten.

Der umgekehrte Fall, in welchem also bereits vorhandene, Wasserstoff ersetzende Gruppen etc. den andringenden Aldehydresten im Wege stehen, kann bei den einfach substituirten Phenolen nur dann eintreten, wenn die substituirende Gruppe sich zum Hydroxyl in der Parastellung befindet, bei den zweifach substituirten, wenn dem Hydroxyl gegenüber eine der beiden substituirenden Gruppen die Parastellung einnimmt, oder wenn beide zu demselben in der Orthostellung stehen u. s. f. In einem solchen Falle durfte entweder nur eines der beiden isomeren Aldehydoderivate entstehen oder die Wasserstoff ersetzende Gruppe, welche bereits zugegen war, musste durch den eintretenden Aldehydrest verdrängt werden. Es ist dabei vorausgesetzt, dass nnr das Hydroxyl der Phenole auf die in ihren Molekülen von den eintretenden Aldehydgruppen einzunehmenden Plätze bestimmend einwirkt, dass dagegen anderweitig vorhandene substituirende Gruppen hierbei ohne Einfluss sind. Diese Voraussetzung ist nach den bisherigen Versuchen eine vollständig statthafte, soweit Kohlenwasserstoffreste (wie z. B. bei den Kresolen) und Methoxylgruppen (wie z. B. bei dem Guajacol) in Betracht kommen; aber es war fraglich, ob andere substituirende Gruppen, durch deren Eintritt in das Molekül des Phenols der Charakter des letzteren erheblicher verändert wird, ebenfalls ohne Einfluss sein würden.

In dieser Beziehung interessante Körper waren die carboxylirten Phenole, die *aromatischen Oxysäuren*, deren Eigenschaften verhältnissmässig weit von denen des gewöhnlichen Phenols abweichen. Nachdem von Mendelsohn angestellte Versuche gezeigt hatten, dass Chloroform auf diese Verbindungen noch heftig einwirkt, haben die Vff. die einfachen aromatischen Oxysäuren alsbald der Untersuchung nach der angedeuteten Richtung hin unterworfen. Sie haben dies um so mehr gethan, weil in diesen Substanzen das vor dem Eintritte der Aldehydgruppe vorhandene Carboxyl nach deren Eintritt unschwer entfernt werden kann, und daher in diesem Falle die Frage, ob ausschliesslich Abkömmlinge der salicyligen Säure und des Paroxybenzaldehyds gebildet werden, leicht experimentell zu beantworten ist.

Durch *Einwirkung von Chloroform auf Salicylsäure* in alkalischer Lösung wurden nebeneinander zwei Säuren erhalten, deren Verhalten und Zusammensetzung zeigten, dass sie in der That durch Ersetzung von H durch den Aldehydrest entstanden waren, ohne dass das vorhandene Carboxyl irgend einen Einfluss auf die von den eintretenden Aldehydresten den Hydroxylen gegenüber einzunehmenden Plätze ausübt; die Reaction verläuft also bei der Salicylsäure genau ebenso wie bei Phenol. Die beiden Säuren: *Paraldehydosalicylsäure* und *Orthoaldehydosalicylsäure* (die Stellung der Aldehydgruppe auf das Hydroxyl bezogen) haben die Formel $C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\OH\\COH\end{matrix}$. Als Para resp. Orthoverbindung wurden sie erkannt durch trockne Destillation ihrer primären Calciumsalze, wobei man im ersteren Falle Paroxybenzaldehyd, im letzteren Salicylaldehyd erhielt. Die Entstehung dieser Säuren aus der Salicylsäure wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix} + 3\,NaHO + CHCl_3 = C_6H_3<\begin{matrix}COONa\\ONa\\COH\end{matrix} + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Durch *Einwirkung von Chloroform auf Paroxybenzoësäure* wurde zuerst eine Säure von der Zusammensetzung einer Aldehydoparoxybenzoësäure, $C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\OH\\COH\end{matrix}$, erhalten, welche bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes salicylige Säure neben kleinen Mengen von Phenol liefert, ein Beweis, dass in dieser Säure der Aldehydrest und die Hydroxylgruppe sich in der nämlichen Stellung zu einander befinden wie im Salicylaldehyd. Die Verff. haben daher diese Säure *Orthoaldehydooxydracylsäure* genannt. Ausserdem fand sich noch in dem Reactionsproducte Paroxybenzaldehyd, $C_6H_4<\begin{matrix}COH\\OH\end{matrix}$, welcher nach der Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix} + CHCl_3 + 4\,NaHO = C_6H_4<\begin{matrix}COH\\ONa\end{matrix} + Na_2CO_3 + 3\,NaCl + 2\,H_2O$$

entsteht. Diese im ersten Augenblicke überraschende Rückbildung eines Aldehyds aus der correspondirenden Säure erscheint weniger sonderbar, wenn man bedenkt, dass auch bei der Darstellung von Aldehyden aus den Calciumsalzen ihrer Säuren mittels ameisensauren Calciums die Carboxylgruppe ebenfalls durch einen von der Ameisensäure herstammenden Aldehydrest ersetzt wird; im letzteren Falle nur unter erschwerenden Umständen, da die verschiedenen Agentien dabei nicht in Lösung, sondern in fester Form aufeinander einwirken. Aus der Paroxybenzoësäure wird mithin durch einen einfachen Austausch von Wasserstoff gegen einen Aldehydrest nur eine Aldehydosäure, die Orthoaldehydooxydracylsäure, also ein Abkömmling der salicyligen Säure gebildet, und an Stelle des bei anderen substituirten Phenolen auftretenden isomeren Derivats des Paroxybenzaldehyds, d. i. ihres eigenen Aldehyds, wird dieser selbst zurückgebildet, indem die zum Hydroxyl in der Parastellung befindliche Carboxylgruppe durch den Aldehydrest verdrängt wird. Von einem Einflusse der Carboxylgruppe auf die von den eintretenden Aldehydresten im Moleküle einzunehmenden Plätze kann daher auch hier nicht die Rede sein.

Die hier genannten Aldehydosäuren sind Halbaldehyde hydroxylirter Phtalsäuren und werden durch Oxydation in letztere überzuführen sein. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1268.)

A. W. Hofmann, Zur Kenntniss der *Xylidine*. Verf. hat Gelegenheit gehabt, mit grösseren Mengen hoch siedender Anilinöle zu arbeiten, und theilt, nachdem er einen Ueberblick über die vorhandene Literatur gegeben, seine Beobachtungen mit über: α-Xylidin, Dixylylsulphoharnstoff, Xylylsenföl, Dixylylguanidin, Nitracetxylidid, Nitroxylidin (Nitramidoxylol) und Xylendiamin (Diamidoxylol). (Ber. Chem. Ges. **9**. 1292.)

W. H. Perkin, Ueber einige *Derivate des Anthracens*. Anthracen, unter gewöhnlichen Umständen mit Chlor oder Brom behandelt, giebt Dichlor- oder Dibromanthracen, selbst wenn das Anthracen im Ueberschusse angewendet wurde. Dies zeigten Graebe u. Liebermann, welche fanden, dass bei der Behandlung des Anthracens unter Schwefelkohlenstoff mit 1 Molekül Brom Dibromanthracen entsteht. Anderson hat das Dichloranthracen und ausserdem auch ein Monochloranthracen beschrieben. Vf. hält letzteres indess nur für ein Gemisch von Anthracen mit Dichloranthracen. Hiernach schien es von Interesse, zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, bestimmte Monochlor- od. -bromderivate des Anthracens darzustellen. — *Anthracendibromid*. Eine einprocent. Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff wurde bis auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls eiskalten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff gemischt. Hierdurch entsteht eine röthlich braune Flüssigkeit, welche allmälig blasser wird u. zugleich kleine weisse glänzende Krystalle abscheidet, welche man sammelte, mit wasserfreiem Aether wusch und im Vacuum trocknete. Sie zersetzten sich übrigens schnell. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Anthracendibromids, $C_{14}H_{10}Br_2$. Dasselbe krystallisirt in schiefen Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur bald gelb und undurchsichtig werden unter Ausstossung von Bromwasserstoffsäure. Diese Zersetzung geht beim Ermärmen rasch von Statten. Das Dibromid ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es giebt bei der Oxydation Anthrachinon. — *Monobromanthracen*. Dasselbe bildet sich durch freiwillige Zersetzung des eben beschriebenen Dibromids, rascher durch Erwärmung desselben: $C_{14}H_{10}Br_2 = HBr + C_{14}H_9Br$. Das geschmolzene Product wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es entsteht übrigens auch, wenn man nach und nach die theoretische Menge Brom zu einer Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur setzt, und kann endlich auch aus der Mutterlauge von dem Anthracendibromid erhalten werden, wenn man den Schwefelkohlenstoff abdestillirt und den Rückstand in Fractionen krystallisiren lässt. In beiden Fällen aber ist es schwer, die Verbindung rein zu erhalten, da sie meist mit Dibromanthracen gemischt ist. Das reine Monobromanthracen schmilzt bei 100°, ist leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Alkohol, sowie auch in Eisessig. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln, in rauchender Schwefelsäure löst es sich mit gelblich grüner Farbe, welche Lösung mit Wasser einen braunen Niederschlag giebt. Wenn seine Benzollösung mit einer Benzollösung von Pikrinsäure gemischt wird, so wird die Flüssigkeit roth und giebt beim Abdampfen orangerothe Krystalle von einer neuen Verbindung, die dem sublimirten Alizarin ähnlich sieht. — *Anthracendichlorid*. Wenn man in eine auf 0° abgekühlte 1-proc. Anthracenlösung ungefähr die theoretische Menge Chlor einleitet, so scheiden sich weisse Krystalle des Dichlorids ab, welches ebenso unbeständig ist als das Dibromid und unter Entwickelung von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt. Es war daher unmöglich eine Analyse auszuführen. Wahrscheinlich kommt ihm die Formel $C_{14}H_{10}Cl_2$ zu. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff. — *Monochloranthracen* entsteht wie die entsprechende Bromverbindung durch freiwillige Zersetzung oder Schmelzung des Dichlorids: $C_{14}H_{10}Cl_2 = HCl + C_{14}H_9Cl$. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in goldgelben Nadeln, oft von beträchtlicher Länge. Es kann auch aus den Mutterlaugen von dem Dichlorid gewonnen werden, welche übrigens eine reichliche Menge des letzteren noch gelöst enthalten. Das Monochloranthracen schmilzt bei 108°, ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und ziemlich

dieser Lösung einen braunen Niederschlag hervor. Beim Erhitzen wird die Schwefelsäurelösung braun, kann dann durch Zufügung von Wasser nicht mehr präcipitirt werden und scheint aus Anthrachinondisulphosäure zu bestehen. Aehnlich dem Monobromanthracen giebt das Monochloranthracen ebenfalls eine Verbindung mit Pikrinsäure, welche in sehr schönen scharlachrothen Nadeln krystallisirt. (Chem. N. **34**. 145.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Hilger und **R. Sendtner**, Analyse eines *Zinkenits*. Dieser wurde nach der Formel Sb_2S_4Pb oder $Sb_{14}S_{27}Pb_6$ zusammengesetzt gefunden. (N. Rep. Pharm. **25**. 568.)

Hilger und **L. Mutschler**, Analyse eines *Wismuthsilbererzes* aus dem Schapbachthale. Als empirische Formel desselben ergab sich $Ag_2PbBi_2S_5$ oder $Bi_2S_3 + Ag_2S + PbS$. (Sitzb. d. phys.-med. Soc. zu Erlangen; N. Rep. Pharm. **25**. 567.)

Stierlin, *Analyse des Weissenburger Wassers*. Das Wasser ist klar, farblos, enthält einzelne sehr kleine braune Flöckchen, hat keinen Geruch und einen kaum wahrnehmbaren Geschmack, der, wie Brunner fand, etwa mit Fleischbrühe entfernt zu vergleichen ist. Das Wasser zeigte an der Quelle, welche nach Messungen mit dem Aneroïd-Barometer 52,9 Mtr. über der Schwelle des neuen Hotels sich befindet, an den Tagen vom 22.—24. Septbr. 1875 eine Temperatur von 25,50—26,00°, bei einer Lufttemperatur von 15,50—17,55°. Bei dem Uebergiessen von einem Glasgefässe ins andere perlt dasselbe etwas. Das spec. Gew. zeigte sich im Mittel von den drei Tagen = 1,00143 bei 15°. Die Reaction des Wassers ist sehr schwach alkalisch.

Das Gesammtgewicht der festen Bestandtheile, bei 180° getrocknet, beträgt für 10 Lit. 13,915 Grm. Diese vertheilen sich also:

Kalksulphat			9,5263	
Magnesiasulphat			2,9354	
Natronsulphat			0,2991	
Kalisulphat			0,2192	
Strontiansulphat			0,0108	
Kalkphosphat			0,0041	
Kalkcarbonat			0,3927	im Wasser als Dicarbonate gelöst enthalten
Magnesiacarbonat			0,3083	
Eisenoxyd			0,0045	
Manganoxyduloxyd			0,0017	
Magnesianitrat			0,0603	
Chlornatrium			0,0507	
Chlorlithium			0,0262	
Jodlithium			0,0001	
Kieselerde			0,0316	
Org. Substanzen	harzartige	0,0009	0,0396	
	Extr. Stoff*	0,0356		
	Quellsäure	0,0005		
	But.- u. Propions., Fett	0,0026		
Cäsium und Rubidium			Spuren	
			13,9206	

Die in einem Liter Wasser gelösten Gase betragen (Mittel aus 5 Bestimmungen) 37,40 C.-C. bei 0° und 760 Mmtr. Barometerstand; nämlich:

Kohlensäure	20,26 C.-C. (freie und halbgebundene).
Sauerstoff	5,12
Stickstoff	12,02

Die oben angegebenen Carbonate erfordern, um in Dicarbonate übergeführt zu werden, 18,68 C.-C. Kohlensäure; also haben wir:

Freie Kohlensäure	1,59 C.-C. bei 0° und 760 Mmtr.	
Halbgefundene	18,68	
Atmosphärische Luft	15,22	$-$ (12,02 Stickstoff, 3,20 Sauerstoff)
Sauerstoff	1,92	

Die aus der Quelle am 22. September 11 Uhr 20 Min. aufgestiegenen Gase, von welchen 60 C.-C. aufgefangen werden konnten, bestanden in Procenten aus:

*Nach Brombeeren riechend.

Kohlensäure	0,20 C.-C.		
Sauerstoff	12,10 „	atmosphärische Luft	57,62
Stickstoff	87,70 „	Stickstoff	42,18

Der sich im Quellenschachte und in den Röhren absetzende braune Schlamm besteht lufttrocken in 100 Thln. aus den folgenden:

Hygroskopische Feuchtigkeit . .	4,7210	bei 180° getroeknet
In Alkohol lösliche harzartige Substanz	0,0605	
In Wasser lösliche organ. Substanz	0,1032	
Unlösliche und organisirte Gebilde .	3,4580	worunter einzelne Holzzellen u. Fadenfragmente v. Algen.
Chlornatrium	0,0130	
Kalkphosphat	0,1686	
Kalksulphat	0,2594	
Kalkcarbonat	44,9163	
Magnesiacarbonat	1,6577	
Eisenoxyd	8,7325	
Manganoxyduloxyd	0,0130	
Magnesia	1,6576	an Kieselerde geb.
Thonerde	0,0475	
Eisenoxyd	0,1310	
Kieselerde	33,9710	
Strontium und Lithium	Spuren	
	99,9103	

(Journ. prakt. Chem. **14.** 287.)

W. Gintl, Chemische Untersuchung einer in der Gemeinde Rohr, Bezirk Wildstein bei Eger, gelegenen neuen *Quelle.* Diese Quelle befindet sich auf dem bei dem Dorfe Rohr gelegenen, unter dem Namen „Soos" bekannten Moorgrunde, der wegen seines Reichthumes an bisher fast gar nicht ausgenutzten Mineral- und Gasquellen von jeher das Interesse der Geologen erregt hat. Die Quelle ist im J. 1874 gefasst. Sie soll pro Tag 56000 Hektoliter Wasser geben. Die Quellentemperatur wurde bei einer Lufttemperatur von 16,8—16,9° zu 18,4° C. gefunden. Das Wasser ist völlig klar und selbst in grösserer Masse nur sehr schwach gelblich gefärbt. Die Reaction ist schwach sauer, Geschmack prickelnd, salzig, kaum tintenhaft. Das Wasser ist geruchlos. Die Analyse ergab für 10000 Grm. des Wassers in Gramm ausgedrückt:

	Als neutrale kohlens. Salze	Als doppelt kohlens. Salze
Kaliumsulphat	0,84492	0,84492
Natriumsulphat	25,73543	25,73543
Natriumchlorid	9,69032	9,69032
Lithiumchlorid	0,02928	0,02928
Natriumnitrat	0,14213	0,14213
Ameisensaures, essigsaures (propionsaures), butters., valeriansaures Natron	0,04090	0,04090
Calciumphosphat	0,17544	0,17544
Natriumcarbonat	7,32677	10,36520
Calciumcarbonat	1,44401	2,07937
Magnesiumcarbonat	0,85477	1,30251
Ferrocarbonat	0,71498	0,98608
Mangancarbonat	0,02396	0,03312
Ammoniumcarbonat	0,04425	0,06453
Thonerde	0,00083	0,00083
Kieselerde	0,98042	0,98012
Organ. Substanz	0,09698	0,09698
Halbgebundene Kohlensäure	4,42207	—
Freie Kohlensäure	12,63479	12,63479
In C.-C. bei 18,4° C. u. 726 Mmtr. Barometerstand	7161,95 C.-C.	7161,95 C.-C.
Gesammtrückstand	47,82744	47,82744
Quellentemperatur	18,4° C.	18,4° C.

(Wien. Sitzungsb. **73.** 516.)

M. J. Dietl, Ein *einfacher Bürettenhalter*. Dieser gewährt den Vortheil, dass die Bürette möglichst freisteht, durch einen einfachen Handgriff in jede beliebige Höhenstellung gebracht werden kann und die Scala nirgends eine Unterbrechung erleidet. Derselbe wird angefertigt vom Universitätsmechaniker Miller ins Insbruck. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 186.)

R. Fresenius, *Methode zur Analyse alkalischer Mineralwässer:* (Ztschr. anal. Chem. **15**. 221.)

G. Brügelmann, Nachträge zu der Abhandlung: Eine neue, die gleichzeitige *quantitative Ermittelung des Chlors* gestattende Methode zur *Bestimmung von Phosphor und Schwefel* in organischen Substanzen (S. 56). I. Methode zur *Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase*: 1. Aufsammeln und Messen des Gases, 2. Beschickung des Verbrennungsrohres und Zusammensetzung des Apparates, 3. Ausführung der Verbrennung. II. Zur *Reindarstellung des gekörnten Aetzkalkes*. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 175.)

H. Pellet, *Bestimmung der Schwefelsäure und der löslichen Sulphate* durch titrirte Flüssigkeiten. Diese Methode ist eine Combination der von Hempel, Penny und Schwartz. Sie besteht aus folgenden Operationen: 1. Fällung der Schwefelsäure durch überschüssiges Chlorbarium, 2. Fällung des überschüssigen Chlorbariums durch gelbes Kaliumchromat, 3. Titriren des Kaliumchromates durch Eisenchlorür und Chamäleon. (C. r. **83**. 250.)

R. Fresenius, Zum *Nachweise von salpetriger Säure in natürlichen Gewässern* und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben. Der von dem Vf. empfohlenen Methode zur empfindlichsten und sichersten Nachweisung von salpetriger Säure in Gewässern u. anderen sehr verdünnten Lösungen derselben (1874. 282), welche darauf beruht, dass man das mit etwas reiner Essigsäure angesäuerte Wasser der Destillation unterwirft und die überdestillirenden Tropfen in mit Schwefelsäure angesäuertem Jodkaliumstärkekleister auffängt, setzt Kämmerer (1875. 360) zwei Bedenken entgegen. Er meint nämlich: „1. es könnte beim Erwärmen durch Reduction von Nitraten durch vorhandene organische Stoffe salpetrige Säure entstehen, und deshalb nach dem Fresenius'schen Verfahren salpetrige Säure auch da gefunden werden, wo solche nicht präexistirte; 2. es könnte vorhandene salpetrige Säure durch Essigsäure entbunden, aber während des Erwärmens weiter durch organische Stoffe zu Stickoxyd, Stickstoff oder Ammoniak reducirt, und somit möglicherweise übersehen werden, wo sie wirklich vorhanden, ja wo sie in relativ reichlichen Mengen vorhanden ist."

Dass das erste dieser Bedenken nicht allein für die Verhältnisse natürlicher Gewässer, sondern auch bei Gegenwart grösserer Mengen stark reducirender organischer Substanzen (Traubenzucker, Pepton) ganz unbegründet ist, hat Plugge nachgewiesen (1875. 520), nachdem zuvor schon Gratama (1875. 294) gezeigt hatte, dass die von Kämmerer behauptete Reduction von Nitraten zu Nitriten beim Ansäuern natürlicher, organische Materien enthaltender Gewässer durch Schwefelsäure irrig sei. Eben so unbegründet als das erste ist auch das zweite Bedenken Kämmerer's für die Verhältnisse natürlicher Gewässer, wie aus nachstehenden Versuchen sich ergiebt.

1. 250 C.-C. einer ganz verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Kali gebrauchten 10,15 C.-C. einer verdünnten Lösung von übermangans. Kali von bekanntem Wirkungswerthe und enthielten danach 0,00402 Grm. salpetrige Säure. — 2. 250 C.-C. derselben Flüssigkeit lieferten mit Essigsäure angesäuert u. destillirt ein Destillat, welches 7,52 C.-C. Chamäleonlösung erforderte, entsprechend 0,00298 Grm. salpetrige Säure. — 3. 250 C.-C. derselben Flüssigkeit, mit Essigsäure angesäuert und unter Zusatz von 1—2 Grm. Traubenzucker destillirt, lieferten ein Destillat, welches 7,48 C.-C. Chamäleonlösung gebrauchte, entsprechend 0,00296 Grm. salpetrige Säure.

250 C.-C. einer noch verdünnteren Lösung gebrauchten 5,05, — nach dem Destilliren mit Essigsäure im Destillate 4,33 und nach dem Destilliren mit Essigsäure und Traubenzucker im Destillate 3,77 C.-C. Chamäleonlösung, entsprechend 0,00200, — 0,00171 und 0,00149 Grm. salpetrige Säure

250 C.-C. einer noch mehr verdünnten Lösung gebrauchten 3,35, — nach Destillation mit Essigsäure im Destillate 2,80 und nach Destillation mit Essigsäure und Traubenzucker im Destillate 2,90 C. C. entsprechend 0,00132, — 0,00111 und 0,00115 Grm. salpetrige Säure.

1. 250 C.-C. einer neu bereiteten Lösung von salpetrigsaurem Kali erforderten so 8,65 und 8,45 C.-C. einer verdünnten Chamäleonlösung, entsprechend 0,00144 Grm salpetrige Säure — 2. 250 C. C. derselben Lösung mit Essigsäure destillirt erforderten 8,05, bei einem zweiten Versuche 7,98 C.-C. und bei einem dritten 7,60 C.-C. — 3. 250 C.-C. derselben Lösung wurden mit einer braunen durch Auskochen einer sehr humusreichen Erde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron dargestellten Lösung (welche vorgenommener Prüfung gemäss frei von salpetrigsauren Salzen war) bis zur weingelben Farbe versetzt,

dann nach dem Ansäuern mit Essigsäure destillirt. Man gebrauchte 8,18 und bei einem zweiten Versuche 7,90 C.-C.

Es hatte somit weder Traubenzucker noch Humussäure eine Zersetzung der salpetrigen Säure veranlasst. Die beiden Einwürfe Kämmerer's sind somit für die gewöhnlichen Verhältnisse natürlicher Gewässer unbegründet und Verf. hält daher die von ihm empfohlene Methode zur empfindlichsten Nachweisung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben in allen Beziehungen aufrecht. Selbstverständlich muss wie jede andere, so auch diese Methode unter Berücksichtigung der Verhältnisse richtig angewendet werden; denn dass in Wasser gelöste Nitrate bei Gegenwart von Kohlenhydraten durch Bakterien zu Nitriten reducirt werden, hat Meusel (S. 85) nachgewiesen und dass man den Lösungen der salpetrigsauren Salze Stoffe zusetzen kann, welche die frei gewordene salpetrige Säure zersetzen, sowie dass solche Substanzen auch in natürlichen Gewässern unter abnormen Umständen vorkommen können, versteht sich von selbst und braucht in dieser Hinsicht nur an Schwefelwasserstoff enthaltende Wasser erinnert zu werden (Ztschr. f. anal. Chem. **15**. 230.)

H. Pellet, *Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure.* Man braucht vier Flüssigkeiten: a. eine Chamäleonlösung, 0,1 Grm. Salz im Liter enthaltend; b. eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, 2 Grm. und 50 C.-C. Chlorwasserstoffsäure im Liter; c. eine Zinnchlorürlösung mit ungefähr 1 Grm. und 50 C.-C. reiner Chlorwasserstoffsäure im Lit. (aufzubewahren unter einer Schicht Olivenöl); d. eine titrirte Kaliumnitratlösung: 2 C.-C. = 0,001 Kaliumnitrat = 0,000534 Salpetersäure — Man nimmt 4 Kolben von weissem Glase, je 250 C.-C. fassend. In den ersten bringt man 30 C.-C. reine Chlorwasserstoffsäure, in den 2., 3. und 4. je 30 C.-C. Chlorwasserstoff und je 1 C.-C. der Eisenlösung (b). Alle diese Flüssigkeiten werden zum Sieden erhitzt Die Flüssigkeiten in 2, 3 und 4 sind immer etwas gelb gefärbt in Folge geringer Mengen Eisenchlorids. Man entfärbt die Flüssigkeit in 2 durch die Zinnchlorürlösung. Das gleiche Volum Zinnchlorür fügt man dann auch den Flüssigkeiten in 3 und 4 zu. Hierauf giesst man in 3 noch 2 C.-C. der Nitratlösung (d). No. 4 erhält 1, 5 oder 10 C.-C. der zu untersuchenden Flüssigkeit. Das Sieden wird in allen 4 Ballons ungefähr $^1/_4$ Stunde lang unterhalten. Das Volum der Flüssigkeit darf nur wenige Cubikcentimtr. betragen. Man nimmt dann den Kolben 1, in welchem die Verdampfung am raschesten von Statten gegangen ist, vom Feuer, während die anderen noch darauf bleiben, setzt 100 C.-C. destill. Wasser hinzu und lässt aus einer Bürette Tropfen für Tropfen Kaliumpermanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit schwach rosa erscheint. Man wird hierzu etwa 0,6 C.-C. brauchen. Diese Quantität entspricht der Correction, welche man mit den übrigen Kolben vorzunehmen hat. Zu No. 2 setzt man ebenfalls 100 C.-C. Wasser und titrirt mit Chamäleon. Wenn man hierzu z. B. 15,5 C.-C. braucht, so erhält man nach Abzug der Correction 14,9 C.-C., welche 1 C. C. der Eisenlösung entsprechen. In den Ballon 3 giebt man 100 C.-C. Wasser und titrirt ebenfalls. Braucht man dazu 7,3 C.-C., so erhält man nach Abzug der Correction 6,7 C.-C. Zieht man diese von 14,9 ab, so erhält man die Menge Chamäleonlösung, welche der oxydirenden Wirkung von 0,000534 Grm. Salpetersäure entspricht. Also entspricht der Titer des Chamäleons: 8,2 C.-C. = 2,534 Milligrm. Salpetersäure. Endlich setzt man zum 4. Kolben, welcher fortwährend im Sieden erhalten wurde, 100 C.-C. Wasser und titrirt ebenfalls mit Chamäleon. Braucht man hierzu z. B. 11,0 C.-C., also nach Abzug der Correction 10,4 C.-C., so entspricht die Differenz 14,9 C.-C. — 10,4 C.-C. = 4,5 C.-C. der Wirkung derjenigen Salpetersäure, welche in 1, 5 od. 10 C.-C der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten war.

$$\frac{8{,}2\text{ C.-C. }Mn_2O_7KO}{0{,}534\text{ Mgrm. }NO_5} = \frac{4{,}5\text{ C.-C.}}{x}, \text{ wonach } x = 0{,}2399\text{ Mgrm. }NO_5.$$

Betrug das Volum der zu prüfenden Flüssigkeit 5 C.-C, so hat man

5 C.-C. = 0,2399 Mgrm. NO_5, also 100 C.-C. = 0,04798 Grm. NO_5.

Folgende Resultate hat Vf. auf diese Weise erhalten:

	Salpetersäure		
	angewendet	wiedergefunden	Differenz
1.	0,000800	0,000810	0,000010 Grm.
2.	0,000347	0,000346	0,000001
3.	0,000534	0,000515	0,000019

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten dürfen keine Substanzen enthalten, welche sich durch Salpetersäure stark färben, noch solche, die durch übermangansaures Kali oxydirt werden. (C. r. **83**. 259.)

H. Pellet, Ueber die *Bestimmung des Bleis, des Baryts und des Wismuths durch chromsaures Kali.* Die Bestimmung des Bleis durch chromsaures Kali geschieht, indem man das Kaliumchromat od. -dichromat zu einer essigsauren Lösung des Bleisalzes setzt. Für Baryt titrirt man die neutrale Lösung desselben mit normaler Kaliumchromatlösung. Wismuthlösungen schlägt man durch Kaliumchromat nieder, digerirt den Niederschlag mit schwefel-

Fälle die Restmethode an, d. h. er nimmt ein bestimmtes Volum der zu prüfenden Flüssigkeit, fügt 50 C.-C. Chromatlösung hinzu und titrirt durch Eisensalz u. Kaliumpermanganat. (C. r. **83.** 248.)

C. Neubauer, Ueber das *optische Verhalten verschiedener Weine und Moste*, sowie über die *Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine.* Vgl. S. 516. (Zeitschr. f. anal. Chem. **15.** 188.)

Malinin, Ueber die *Erkennung des menschlichen und thierischen Blutes* in trockenen Flecken in gerichtlich-medicinischer Beziehung. Vf. hat, wie schon Viele vor ihm, versucht aus der Grösse der mit Kalilösung aufgeweichten Blutkörperchen die Frage, ob Menschen- oder Tierblut, zu entscheiden. Vf. kommt zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Wenn der Durchmesser der Blutkügelchen weniger beträgt als 0,006 Mmtr., so kann man entscheiden, dass es kein Menschenblut ist. 2. Wenn der Durchmesser 0,007 Mmtr. oder mehr beträgt, so kann man es der Wahrscheinlichkeit nach für Menschenblut annehmen. 3. Wenn aber ihr Durchmesser zwischen 0,006 und 0,007 Mmtr. schwankt, so ist daraus zu schliessen, dass es weder Ziegen- noch Hammel- noch Ochsenblut ist; möglich ist es, dass es Hunde-, Schweine- oder gar Menschenblut ist. Virchow bemerkt hierzu, dass er nie gewagt, auf Grund solcher Untersuchungen menschliches und Säugethierblut zu unterscheiden. (Virch. Arch. **65.** 528.)

Versuche über Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren,

Ausgeführt auf der Versuchs-Station Proskau
unter Mitwirkung von Kellner, Schrodt u. Wimmer
von
H. Weiske.

(Fortsetzung aus vor. Nr.).

Wie bereits (s. vor. Nr.) ausführlich erörtert wurde, erhielten die beiden Versuchshammel in den verschiedenen Fütterungsperioden die einzelnen Futtermittel immer in solchen Quantitäten, dass in allen 4 Perioden dieselbe Stickstoffmenge im täglich vorgelegten und aufgenommenen Futter enthalten war, jedoch mit dem Unterschiede, dass der Stickstoff zu Anfang ausschliesslich in vegetabilischer Form als Eiweiss, dagegen in den folgenden Perioden und ganz besonders in der letzten hauptsächlich in animalischer Form und zwar als Eiweiss und als leimgebendes Gewebe neben sehr stickstoffarmem Futter (Stroh, Rüben) verabreicht wurde.

Nach ungefähr 8tägiger Vorfütterung begann immer an den letzten 8 Tagen einer jeden Versuchsperiode, zur Bestimmung des Stickstoffumsatzes und der Verdaulichkeit des Futters, das quantitative Sammeln des innerhalb 24 Stunden entleerten Harnes (mittels Harntrichter) und der Fäces (mittels Kothbeutel) wobei in üblicher, bereits früher (Journ. f. Landw. 1875. **22.** 307) ausführlich beschriebener Weise verfahren wurde.

I. Periode. Vom 13. bis 26. August.

Fütterung mit 730,4 Grm. trocknem Wiesenheu, 187,2 Grm. trocknem Haferschrot und 5 Grm. Kochsalz pro Tag und Kopf.

Beide Versuchsthiere waren am 13. Aug. in die Versuchsställe eingestellt worden. Vom 21.—26. August wurden Harn und Fäces quantitativ gesammelt und hierbei folgende Resultate erhalten:

	Hammel I.						Hammel II.					
				Harn						Harn		
Dat. August	Leb.-Gew. Pfd	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	N. Grm.	Leb.-Gew. Pfd	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	N. Grm
21	87,5	50,0	2720	1238	1,032	9,47	86,5	10,0	2530	1373	1,035	10,31
22	87,5	60,0	2110	1237	1,035	11,09	85,5	5,0	1830	1100	1,039	10,35
23	88,0	10,0	2400	1140	1,037	9,73	86,0	10,0	2650	1150	1,036	10,25
24	88,0	25,0	2380	1231	1,032	9,14	86,5	2,0	2390	1159	1,036	10,07
25	88,0	30,0	1950	1000	1,038	8,81	86,0	5,0	2190	1430	1,029	11,01
26	89,0	25,0	2160	827	1,040	8,85	86,0	15,0	1980	843	1,042	8,96
Mitt.:	—	36,7*	2287	1112	1,036	9,52	—	7,4*	2262	1176	1,036	10,16

Die in dieser Periode durchschnittlich pro Tag verbliebenen 36,7 Grm., resp. 7,4 Grm. lufttr. Futterreste enthalten 33,5 Grm., resp. 6,8 Trockensubstanz von folgender Zusammensetzung:

	Hammel I.	Hammel II.
Proteïn	10,06	7,00
Aetherextract	3,53	2,52
Rohfaser	26,23	31,73
Nfr.-Extractstoffe	52,72	49,17
Asche	7,46	9,58

	Hammel I			Hammel II.		
Datum August	Frisch Grm.	Lufttr. Grm.	Trocken Grm.	Frisch Grm.	Lufttr. Grm.	Trocken Grm.
21	765,0	325,66	306,09	905,0	277,29	261,37
22	735,0	320,83	301,97	795,0	319,11	300,06
23	755,0	339,22	318,66	790,0	328,80	308,84
24	875,0	377,13	355,00	855,0	351,41	321,57
25	777,0	344,52	324,61	846,0	444,32	413,93
26	676,0	304,54	286,33	692,0	297,63	274,18
Mittel:	763,8	335,32	315,44	813,8	336,43	313,33

Die Analyse der bei 100° C. im H-Strome getrockneten Fäces ergab folgende Zusammensetzung:

	Hammel I.	Hammel II.
Proteïn	10,87	10,50
Aetherextract	4,15	3,86
Rohfaser	29,70	29,27
Nfr.-Extractstoffe	46,13	46,64
Asche	9,15	9,73

Mit Hülfe dieser Zahlen berechnet sich die Aufnahme und Ausgabe der beiden Hammel behufs Feststellung der vom Futter verdauten Nährstoffmengen etc. folgendermassen:

*Bei Berechnung der Mittelzahlen für die von den Thieren übrig gelassenen Heureste sind auch die in obiger Tabelle nicht mit aufgeführten Mengen des Vorversuches mit berücksichtigt; ebenso ist bei allen folgenden Perioden verfahren.

Hammel I.

Aufgenommen resp. ausgeschieden	Org. Subst. Grm.	Proteïn Grm.	Aetherextr. Grm.	Rohfaser Grm.	Nfr. Extr. Grm.	Asche Grm.
730,4 Grm. trocknes Heu	680,29	80,34	30,31	217,07	352,57	50,11
187,2 „ „ Schrot	178,74	22,82	10,16	20,00	125,76	8,46
Summa	859,03	103,16	40,17	237,07	478,33	58,57
33,5 Grm. trockne Reste	31,00	3,37	1,18	8,79	17,66	2,50
Wirklich aufgenommen	828,03	99,79	39,29	228,28	460,67	56,07
315,44 Grm. trockne Fäces	286,58	34,29	13,09	93,69	145,51	28,86
Verdaut	541,45	65,50	26,20	134,59	315,16	27,21
Proc.	65,39	65,64	66,68	58,96	68,41	48,53

Hammel II.

730,4 Grm. trocknes Heu	680,29	80,34	30,31	217,07	352,57	50,11
187,2 „ „ Schrot	178,74	22,82	10,16	20,00	125,76	8,46
Summa	859,03	103,16	40,47	237,07	478,33	58,58
6,8 Grm. trockne Reste	6,15	0,48	0,17	2,16	3,34	0,65
Wirklich aufgenommen	852,88	102,68	40,30	234,91	474,99	57,92
313,33 Grm. trockne Fäces	282,84	32,90	12,09	91,71	146,14	30,49
Verdaut	570,04	69,78	28,21	143,20	328,85	27,43
Proc.	66,84	67,96	70,00	60,96	69,23	47,03

Wir ersehen aus obigen Zahlen, dass im Ganzen Hammel I 65,64 p. c. und Hammel II 67,96 p. c. im Mittel also 66,80 p. c. Eiweissstoffe verdaute. Nehmen wir hierbei das Proteïn des Haferschrotes nach den durchschnittlichen Ergebnissen der nach dieser Richtung hin in Weende (Journ. f. Landw. 1875. 23. 164), Hohenheim (Landw. Jahrb. 1873. 2. 288) und Dresden (Landw. Vers.-Stat. 1864. 6. 185 und 301) gleichfalls mit Hammeln ausgeführten Futterausnutzungsversuche als $^3/_4$ verdaulich an, so berechnet sich, dass von demselben 17,12 Grm., dagegen von demjenigen des Wiesenheues 48,38 Grm. oder 62,9 p. c., resp. 52,66 Grm. oder 65,9 p. c. im Mittel also 64,4 p. c. zur Verdauung gelangten.

Die durchschnittliche Gesammtaufnahme und Ausgabe an Stickstoff verhält sich in dieser Periode folgendermaassen:

Pro Tag N aufgenommen resp. ausgeschieden	Hammel I Grm. N.	Hammel II Grm. N.
Aufgenommen im Futter	15,97	16,43
Ausgeschieden in den Fäces	5,49	5,57
„ im Harne	9,52	10,16
Angesetzt als Wolle	0,78	0,78
Angesetzt als Fleisch	0,18	0,22

Es hatte demnach bei Aufnahme von 696,9 Grm., resp. 723,6 Grm. trocknem Wiesenheu u. 187,2 Grm. trocknem Haferschrot mit 15,97 Grm., resp. 16,43 Grm. Stickstoff bei beiden Versuchsthieren ein geringer Fleischansatz Statt gefunden.

II. Periode. Vom 27. August bis zum 9. September.

Fütterung mit 730,4 Grm. trocknem Wiesenheu, 93,6 Grm. trocknem Haferschrot, 18,35 Grm. trocknem Fischguano und 5 Grm. Kochsalz pro Tag und Stück.

Beide Versuchsthiere erhielten unmittelbar nach Schluss der I. Periode obiges Futter. Vom 2. bis 9. September wurden Harn und Fäces wieder quantitativ gesammelt u. hierbei die in folgenden Tabellen zusammengestellten Resultate erhalten:

	Hammel I.						Hammel II					
				Harn						Harn		
Dat. Sept.	Leb.-Gew. Pfd.	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	N. Grm.	Leb.-Gew. Pfd.	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	N Grm.
2	89,5	25,0	2120	924	1,044	10,91	86,5	—	2740	1120	1,032	—
3	90,0	—	2510	755	1,055	10,72	86,5	—	2685	1390	1,033	10,51
4	90,0	60,0	2940	965	1,035	8,69	87,0	—	3050	1179	1,046	10,91
5	90,0	40,0	2120	1093	1,045	10,53	86,5	—	2500	1380	1,036	11,84
6	90,0	65,0	2240	1440	1,030	10,62	87,0	—	2060	1695	1,022	10,77
7	90,0	—	3325	1365	1,035	11,64	86,5	—	2510	1026	1,043	10,74
8	90,0	—	2020	1160	1,031	10,46	86,5	—	2175	1222	1,036	11,43
9	90,0	—	1230	1560	1,030	9,59	86,5	—	2160	1425	1,029	9,01
Mitt.:	—	24,7	2313	1158	1,038	10,40	—	—	2485	1305	1,035	10,75

Hammel II. hatte in dieser Periode das ihm vorgelegte Futterquantum vollständig aufgenommen, während Hammel I. an einzelnen Tagen wieder kleine Heureste übrig liess, deren Menge im Durchschnitte pro Tag 22,6 Grm. Trockensubstanz betrug u. folgende Zusammensetzung hatte:

Proteïn	10,25
Aetherextract	4,82
Rohfaser	27,48
N-fr. Extract	47,94
Asche	9,51

Die Mengen der vom 2. bis 9. Septbr. gesammelten Fäces sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

	Hammel I.			Hammel II.		
Datum Septbr.	Frisch Grm.	Lufttrocken Grm.	Trocken Grm.	Frisch Grm.	Lufttrocken Grm.	Trocken Grm.
2	700,0	303,73	282,08	722,0	290,89	271,05
3	727,0	326,88	305,01	687,0	304,00	283,48
4	744,5	325,94	304,33	920,0	349,88	307,19
5	805,0	349,37	330,68	943,0	337,12	316,76
6	746,5	317,77	299,05	1010,0	345,72	325,46
7	835,0	353,87	331,61	1010,0	364,11	342,81
8	843,0	372,53	350,55	994,0	387,06	333,96
Mittel:	771,7	335,73	314,76	898,0	339,83	311,53

Diese in äquivalenten Mengen gemischten und getrockneten Fäces hatten folgende Zusammensetzung:

	Hammel I.	Hammel II
Proteïn	11,94	11,50
Aetherextract	3,52	3,92
Rohfaser	29,30	26,85
N-fr. Extract	44,49	46,76
Asche	10,75	10,97

Stellen wir jetzt weiter mit Hülfe obiger Zahlen die in dieser Periode von den Versuchsthieren pro Tag aufgenommenen und ausgeschiedenen Stoffe zusammen, so gestaltet sich das Verhältniss folgendermassen:

Hammel I.

Aufgenommen resp. ausgeschieden	Org. Subst. Grm.	Proteïn Grm.	Aetherextr. Grm.	Rohfaser Grm.	Nfr-Extr. Grm.	Asche Grm.
730,4 Grm. trocknes Heu	680,29	80,34	30,31	217,07	352,57	50,11
93,6 „ „ Schrot	89,37	11,41	5,08	10,00	62,88	4,23
18,35 „ „ Fischg.	12,26	11,41	0,42	—	0,43	6,09
Summa	781,92	103,16	35,81	227,07	415,88	60,43
22,6 Grm. trockne Reste	20,45	2,32	1,09	6,21	10,83	2,15
Wirklich aufgenommen	761,47	100,84	34,72	220,86	405,05	58,28
314,77 Grm. trockne Fäces	280,92	37,58	11,08	92,22	140,04	33,84
Verdaut	480,55	63,26	23,64	128,64	265,01	24,44
Procent	63,11	62,73	68,10	58,24	65,42	41,93

Hammel II.

Aufgenommen in Summa	781,92	103,16	35,81	227,07	415,88	60,43
311,53 Grm. trockne Fäces	277,36	35,83	12,21	83,65	145,67	34,17
Verdaut	504,56	67,33	23,60	143,42	270,21	26,26
Procent	64,53	65,26	65,90	63,16	64,97	43,45

Zunächst geht aus obigen Zahlen hervor, dass trotz annähernd gleicher Aufnahme von N, resp. Proteïn während beider Fütterungsperioden, in der letzteren, in welcher die Hälfte des Haferstickstoffes durch Fischguanostickstoff ersetzt wurde, doch eine etwas geringere Menge stickstoffhaltiger Substanz, nämlich 2,93 Grm., resp. 2,83 Grm. oder 4,4 p. c., resp. 4,0 p. c. weniger von den beiden Versuchsthieren verdaut wurde. Da nun zunächst wohl angenommen werden darf, dass in Folge des Ersatzes von $^1/_2$ Haferschrotstickstoff durch die gleiche Stickstoffmenge eines anderen, höchst wahrscheinlich ebenfalls leicht verdaulichen Kraftfuttermittels die Verdaulichkeit des Heu- und Hafereiweisses keine oder doch wohl nur eine ganz unwesentliche Veränderung erfahren hat, so erscheint es am nächsten zu liegen, jene 2,93 Grm., resp. 2,83 Grm. Proteïn oder 0,47 Grm., resp. 0,45 Grm. N, welche in dieser Periode weniger verdaut wurden, der Hauptsache nach auf Rechnung des Fischguano zu stellen. Unter Beibehaltung der früheren Verdauungscoëfficienten für Wiesenheu und Haferschrot würde sich demnach berechnen, dass in obigem Falle vom Stickstoffe, resp. Proteïn der verabreichten Fischguanomenge nur 0,90 Grm., resp. 5,62 Grm. oder 49,3 p. c. durch Hammel I. und 0,93 Grm., resp. 5,83 Grm. oder 51,1 p. c. durch Hammel II. zur Verdauung gelangten.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese für Verdaulichkeit des Fischguano gefundenen Zahlen bedeutend zu niedrig, dagegen diejenigen für Wiesenheu etwas zu hoch bezeichnet*. Wenigstens geht aus beiden nachfolgenden Fütterungsperioden, in denen weit grössere Fischguanomengen verabreicht wurden, mit Bestimmtheit hervor, dass die stickstoffhaltigen Substanzen des Fischguano in noch höherem Maasse verdaulich sind, als diejenigen der anderen Futtermittel.

Stellen wir schliesslich die durchschnittliche Gesammtaufnahme und Ausgabe an Stickstoff in dieser Fütterungsperiode zusammen, so erhalten wir folgendes Resultat:

*Nimmt man z. B. die Verdaulichkeit des Wiesenheuproteïn um nur 1 p. c. niedriger an, so berechnet sich in Folge der sehr verschiedenen Mengen, welche von den einzelnen Futtermitteln verabreicht wurden, diejenige des Fischguanoproteïn bereits um ca. 7 p. c. höher etc.

Pro Tag aufgenommen resp. ausgeschieden	Hammel I. Grm. N.	Hammel II. Grm. N.
Aufgenommen im Futter	16,13	16,50
Ausgeschieden in den Fäces	6,01	5,73
„ im Harn	10,40	10,75
Angesetzt als Wolle	0,78	0,78
Fleischverlust	1,06	0,76

Ein Vergleich obiger Zahlen mit den entsprechenden der vorhergehenden Periode zeigt uns, dass in diesem Falle, trotzdem von beiden Thieren eine etwas geringere Stickstoffmenge verdaut wurde, dennoch ein stärkerer Stickstoffumsatz und demgemäss statt des früheren Fleischansatzes jetzt ein Fleischverlust eintrat.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Vermessingen von Eisenwaaren, von J. J. Hess. Die Gegenstände sind rein zu putzen, entweder trocken mit Schmirgel, Ziegelmehl etc., oder man beizt sie über Nacht in Wasser, welches 2 p. c. Schwefelsäure enthält, ab und pinselt sie dann nach dem Abspülen mit reinem Wasser oder schwacher Sodalösung rein, dann bringt man sie in ein Bad, bestehend aus $2^1/_2$ Thln. Kupfervitriol, 20 Thln. Zinkvitriol, 45 Gwthln. Cyankalium, in 300 Thln. Wasser. Als Anode benutzt man zwei gleiche grosse Platten von Zink und Kupfer; man bezweckt, wie bekannt, durch das tiefere Einsenken der einen oder der anderen Platte die Aenderung der Messingcouleur nach Belieben. Ein kräftiger Strom ist hier zu empfehlen und sollen am Gegenstande reichlich Wasserstoffblasen entstehen. Vor dem Vermessingen müssen die Gegenstände verkupfert sein. Ueber galvanisirtes Eisen lässt sich Messing sehr gut giessen und haftet darauf wie gelöthet, dasselbe gilt bei Verbindung von eisernen und kupfernen Gegenständen. (Pataky's Metallarbeiter Nr. 39; Ind.-Bl. 13. 367.)

Technische Notizen.

Darstellung des Harnstoffes, von Loughlin. Filtrirter Harn wird mit Salpetersäure des Handels (0,2923 Hektogrm. Säure auf 5,8464 Hektogrm Urin) behandelt und freiwillig verdunsten gelassen. Der salpeters. Harnstoff scheidet sich in schwärzlich rothen Schuppen ab, die entfernt u. zwischen Filtrirpapier abgepresst werden. Darauf werden sie im 20fachen Gewichte destillirtem Wasser gelöst und auf 200° F. (93,33° C.; 74,67° R.) erhitzt. Sind alle Schuppen gelöst, so wird das vierfache ihres Gewichtes Thierkohle zugesetzt, 3 Minuten lang im Sieden erhalten, filtrirt, das Filtrat auf $^1/_8$ eingedampft und krystallisiren gelassen. Sind die Krystalle noch nicht völlig weiss, so muss die Operation wiederholt werden. Die weissen Krystalle werden in dem 20fachen Gewichte Wasser gelöst und reiner kohlensaurer Baryt bis zu völliger Zersetzung zugesetzt; es entwickelt sich Kohlensäure, salpetersaurer Baryt bildet sich und der Harnstoff wird frei. Das Ganze wird zur Trockne im Wasserbade eingedunstet; der Rücktand mit dem 20fachen Gewichte Wasser behandelt und wieder zur Trockne gebracht. Dieser Rückstand wird mit 95 procent. Alkohol versetzt, filtrirt, das Filtrat zu $^1/_4$ eingedampft und krystallisiren gelassen; die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle sind völlig rein und müssen, da sie zerfliesslich sind, in einer gut verstopften Flasche aufbewahrt werden. Die Vorzüge dieser Methode sind: das freiwillige Verdunsten des Harns, wobei sich derselbe nicht zersetzt; der directe Zusatz der Salpetersäure, wodurch alkalische Gährung und Zersetzung von Harnstoff vermieden ist; die Reinigung des salpeters. Harnstoffes, wodurch reiner Harnstoff rhalten wird. (Amer. J. of Pharm. [4] 5. 273; Arch. Pharm. [3] 9. 357.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N= 49. Chemisches 6. December 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Versuche über Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren. Ausgeführt auf der Versuchsstation Proskau unter Mitwirkung von Kellner, Schrodt und Wimmer, von H. Weiske. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Schuster und **Crookes**, *Radiometrische Versuche.* (Pogg. Ann. **159.** 175.)

A. J. Ellis, Ueber Sonnreck's *Theorie der Schwingungserregung und der Bewegung der Luftsäule* in offenen und gedeckten Pfeifen. (Pogg. Ann. **159.** 176.)

A. Winkelmann, Ueber die *Wärmeleitung von Gasen u. Dämpfen und die Abhängigkeit der spec. Wärmen derselben von der Temperatur.* (Pogg. Ann. **159.** 177.)

W. Wernicke, Ueber die *absoluten Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes* u. über die *Theorie der Reflexion.* (Pogg. Ann. **159.** 198.)

M. Rosenfeld, *Sicherheits-Vorrichtung für Wasserstoff-Entwickelungsapparate* zur Verhütung der Knallgasexplosionen bei der Entzündung des Gases. Diese Vorrichtung besteht aus einem 8 Cmtr. langen und 3 Cmtr. weiten Glasrohre, welches an beiden Enden mit einem Korke oder Kautschukpfropfen versehen ist. Der eine dieser Pfropfen hat eine Durchbohrung, in welche das Ausströmungsrohr eines Wasserstoffentwickelungsapparates passt, der andere ist mit 2 Oeffnungen versehen zur Aufnahme eines zugespitzten Röhrchens, aus welchem der Wasserstoff ausströmen und angezündet werden soll, und einer U-förmig gebogenen Kugelröhre, welche mit Wasser gefüllt als Sicherheitsverschluss dient. Das innere Volum der Röhre ist durch eine Querwand von 5 übereinander liegenden feinmaschigen Drahtnetzen (Drahtdicke 0,1 Mmtr., 9 Maschen auf 1 Mmtr.), welche durch zwei Korkringe festgehalten und aneinander gepresst werden, so abgetheilt, dass der obere Raum etwa den dritten Theil des Ganzen ausmacht. Diese Drahtnetze verhindern, wenn der Apparat ein Explosivgemenge enthält, die Fortpflanzung der Entzündung, und eine etwa eintretende Explosion verläuft völlig gefahrlos. (Pogg. Ann. **159.** 335.)

3. Anorganische Chemie.

R. Weber, Ueber *Schwefelsäureanhydrid* und über ein *neues Schwefelsäurehydrat.* (Pogg. Ann. **159.** 313.)

W. Hampe, Ueber das *Bor.* Seit dem Jahre 1857 gelten die zuerst von Wöhler und Sainte-Claire Deville durch Schmelzen von Aluminium mit Borsäure oder amorphem Bor erhaltenen Krystalle allgemein für krystallisirtes Bor. Die Krystalle wurden sowohl in schwarzer als auch in gelblicher Färbung erhalten. Die genannten Chemiker hielten beide nicht für wesentlich verschieden, sondern jene nur für eine dunklere Modification des Bors. Vf. hat indess durch eine Reihe sehr genauer Versuche gefunden, dass die schwarzen und gelben Krystalle verschieden und beide kein reines Bor, sondern Verbindungen desselben einerseits mit Aluminium, andererseits mit Aluminium und Kohlenstoff sind. Für die schwarzen Krystalle stellt er die Formel AlB_{12}, für die gelben $C_2B_{12} + 3AlB_{12}$ auf. Den Kohlenstoff haben die letzteren Krystalle aus dem Tiegel aufgenommen. Wöhler und Deville fanden zwar die Krystalle ebenfalls kohlenstoff- und aluminiumhaltig, hielten

diese Bestandtheile aber für unwesentlich, da sie den Gehalt der Krystalle daran wechselnd fanden. Vf. erklärt sich dies daraus, dass die genannten Forscher die schwarzen Krystalle nicht für wesentlich verschieden von den gelben hielten und vielleicht deshalb nicht eine absolut vollständige Trennung beider für geboten erachteten. Vf. fand dagegen die Zusammensetzung beider Arten von Krystallen aus verschiedenen Darstellungen immer constant. Alle Versuche, reines krystallisirtes Bor darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben. (Ann. Chem. **183**. 75.)

R. Godeffroy, *Eigenschaften einiger Cäsium- und Rubidiumverbindungen*: Cäsiumplatinchlorür $PtCl_4.2CsCl$, Chlorcäsium CsCl, Chlorrubidium RbCl, Rubidiumantimonchlorid $SbCl_3.6RbCl$, Rubidiumeisenchlorid $FeCl_6.6RbCl$, Cäsiumpalladiumchlorür. (Arch. Pharm. [3] **9**. 343.)

R. Ackermann, *Verhalten von oxydirtem und metallischem Eisen zu Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasser.* Vf. giebt eine ausführliche Darstellung der durch die Untersuchungen von Gruner (1871. 524) und Bell (1871. 354) u. A. über diesen Gegenstand bekannten Thatsachen. (Oesterr. Ztschr. **24**. 425.)

4. Organische Chemie.

D. Pawlow, Ueber die *Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Säurechloride.* Die Versuche des Vf's. bestätigen die von A. Saytzeff und dem Vf. gegebene Erklärung dieser Reaction. Zur Darstellung tertiärer Alkohole sind 2 Mol. zinkorganischer Verbindung auf je ein Säurechloridmolekül zu nehmen; die Ausbeute an Trimethylcarbinol ist jedoch dieselbe, wenn 2 oder 1,5 Mol. $Zn(CH_3)_2$ auf CH_3COCl einwirken. Durch aufeinanderfolgende Einwirkung zuerst von Zinkmethyl und sodann Zinkäthyl auf Chlorbutyryl wurde $(C_3H_4)(C_2H_5)(CH_3)(COH)$ mit dem Siedep. 135–138° dargestellt. Das aus diesem Alkohol abgeschiedene Heptylen siedet zwischen 90—95°. Methyläthylisopropylcarbinol, auf analoge Weise erhalten, siedet bei 124—127° und liefert ein Heptylen mit dem Siedep. 75—80. Die unter den Producten dieser Reaction auftretenden Ketoncondensationsproducte entstehen durch Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf die Ketone, welche ihrerseits aus 2 Mol. Acidoxylhaloid und 1 Mol. zinkorganischer Verbindung nach den Gleichungen

$$CH_3COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3C\begin{cases}Cl\\CH_3\\OZnCH_3\end{cases}$$

$$CH_3C\begin{cases}Cl\\CH_3\\OZnCH_3\end{cases} + CH_3COCl = 2CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + ZnCl_2$$

gebildet werden. Vf. hat, indem er $Zn(CH_3)_2$ oder $(C_2H_5)_2$ auf Aceton einwirken liess, aus dem Gemische der Condensationsproducte Mesityloxyd und ebenso aus den Reactionsproducten des Chlorpropionyls auf $Zn(CH_3)_2$ das Oxyd $C_8H_{14}O$ (Siedep. 167—168°) isolirt. Das von dem Vf. hergestellte Aethylisopropylketon siedet bei 117—119° und wird zu Aceton u. Propionsäure oxydirt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1311.)

J. Lermontoff, Ueber die *Darstellung des normalen Propylenbromürs.* Vf. hat sich überzeugt, dass die von Reboul und Kœser vorgeschlagenen Darstellungsweisen von Trimetylenbromid bei Weitem nicht so ergiebig sind wie die genannten Chemiker angeben. Als die beste hat sich folgende Darstellungsmethode ergeben. Man sättigt Bromallyl bei —10° bis —15° mit trocknem BrH und erwärmt alsdann das Gemisch 24 Stndn. lang in zugeschmolzenen Gefässen bei 165—170°. Wiederholt man diese Operation, so erhält man beinahe absolut reines Trimethylenbromür. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1441.)

Sabanejeff, *Darstellung des Acetylendibromürs.* Dieselbe beruht auf der Einwirkung von Zink auf das Tetrabromacetylen bei Gegenwart von Alkohol (ohne Alkohol findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction Statt). Die Einwirkung verläuft sehr energisch, weshalb Abkühlung nöthig ist. Die Ausbeute beträgt 68 p. c. der theoretischen Menge. Das Dibromür ist ein ziemlich bewegliches, grösstentheils zwischen 106—109° übergehendes Liquidum von einem charakteristischen, an Chloroform erinnernden Geruche. Alkoholische Kalilauge wirkt auf dasselbe unter Abscheidung des selbstentzündlichen Bromacetylens zersetzend ein. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1441.)

P. Behrend, Ueber die *Einwirkung von Sulphurylchlorid auf Alkohole.* 1. Auf *Aethylalkohol.* Hier ist die Reaction verschieden, je nachdem man den Alkohol zum stark abgekühlten Sulphurylchlorid tropfen lässt oder umgekehrt. Im ersteren Falle entsteht das Chlorid der Aetherschwefelsäure nach der Gleichung

$$SO_2Cl_2 + C_2H_5OH = SO_2\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} + HCl.$$

Im zweiten Falle erhält man den neutralen Schwefelsäureäther $SO_2(OC_2H_5)_2$, und ausserdem

sigen Alkohol. — 2. Auf *Methylalkohol*. Hier erhält man in ganz analoger Weise entweder das Chlorid der Methylschwefelsäure oder den neutralen schwefelsauren Methyläther. — 3. Auf *Butylalkohol*. Hierbei wurde das Chlorid der Butylschwefelsäure gewonnen; und 4. endlich aus Benzylalkohol das der Benzylschwefelsäure, doch sind die beiden letzteren sehr leicht veränderlich. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1334.)

Beckerhinn, Zur Kenntniss des *Nitroglycerins* und der wichtigsten *Nitroglycerinpräparate*. (Wien. Sitzungsber. **73**. 235; C.-Bl. 1876. 228.)

J. Guareschi, Untersuchungen über *Asparagin u. Asparaginsäure*. Vf. hat gefunden, dass das von ihm vor einiger Zeit (1875. 708) gefundene Harnstoffderivat mit dem kurz vorher von Grimaux beschriebenen (1875. 372) identisch sei und ihm die Formel

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_5H_7N_3O_3} = \underset{\text{Harnstoff}}{C_4H_6N_2O_3} + CH_4N_2O - (NH_3 + H_2O)$$

zukomme. Er hat auch durch Erhitzen mit Salzsäure die diesem *Malyluramid* entsprechende *Malylureïdsäure*, $C_5H_6N_2O_4$, dargestellt und letztere auch direct aus Asparaginsäure und Harnstoff erhalten, indem er beide Substanzen acht Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzte. Für das Silbersalz der Malylureïdsäure ergaben die Analysen ein constantes Silberdeficit von 1,4 bis 1,6 p. c.; das Salz ist bei 120° unverändert geblieben. Für das durch Sättigung der Säure mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumsalz wurde die Formel $(C_5H_5N_2O_4)_2Ba + 4H_2O$ gefunden.

Die Angabe von Plisson u Henry (1830), dass Chlor, Brom u. Jod nicht auf Asparagin einwirkten, wurde nicht bestätigt gefunden. Namentlich die beiden ersteren wirken energisch. Wird zu in Wasser vertheiltem, fein gepulvertem Asparagin allmälig Brom gesetzt, so tritt Erwärmung und Zersetzung ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff und Kohlens. und die rothe Flüssigkeit enthält neben etwas Bromoform namentlich Di- und Tribromacetamid und Bromammonium. Die gebromten Acetamide werden durch Aether ausgeschüttelt. Wird der Rückstand des Aetherauszuges aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so schiesst zuerst Tribromacetamid und aus der Mutterlauge, nach Zusatz von etwas Ammoniak, im Verlaufe von 24 Stdn. Dibromacetamid an, von jedem etwa 11—12 p. c. des angewandten Asparagins. Für Dibromacetamid wurde der Schmelzp. 156—157° gefunden, für das Tribromacetamid 120—121°. Beide sublimiren unverändert. Beim Erwärmen mit Alkali zersetzt sich das Tribromacetamid rasch in Ammoniak, Kohlensäure und Bromoform

$$C_2Br_3H_2NO + 2KHO = CHBr_3 + NH_3 + K_2CO_3$$

und es ist dies auch die Quelle des im Rohproducte der Einwirkung gefundenen Bromoforms. Die beiden Acetamide bilden sich nach den Gleichungen:

$$\underset{\text{Dibromacetamid}}{C_4H_8N_2O_3} + 3Br_2 = C_2H_3Br_2NO + 3HBr + NH_4Br + 2CO_2$$

$$\underset{\text{Tribromacetamid.}}{C_4H_8N_2O_3} + 4Br_2 = C_2H_3Br_3NO + 4HBr + NH_4Br + 2CO_2$$

Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe, von Phenol und von Glycerin auf Asparagin giebt der Vf. vorerst nur unbestimmte Angaben. Auf Grund seiner Resultate, mit Beihülfe der Angaben früherer Forscher (namentlich Piria's und Grimaux's) und unter Beziehung auf Analogien, wie sie sich in der Milchsäurereihe bieten, discutirt nun der Vf., welche von den beiden folgenden Formeln des Asparaginsäureamides:

	I.	II.
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.NH_2$
$CH.NH_2$	$CH.NH_2$	$CH.NH_2$
CH_2	CH	CH_2
$CO.OH$	$CO.NH_2$	$CO.OH$

dem Asparagin am wahrscheinlichsten zukomme. Er zeigt, dass Formel I dem grössten Theil der Reactionen und Analogien bei Weitem besser entspricht, als Formel II, welche Grimaux seinen Derivaten zu Grunde legt. Vf. betont namentlich, dass die von Gr. beobachtete Bildung von Murexid aus Bromderivaten der Malylureïdsäure vorerst keine Argumente bezüglich der Asparaginformel abgeben könne.

Einzelne Angaben des Vf's. über bei 120—200° erhaltene Polyanhydride der Asparaginsäure weichen zum Theil von den Angaben Schaal's (1871) ab. Die analysirten Silbersalze scheinen auf Condensation von 2, 3 und 4 Mol. Asparaginsäure hinzudeuten. Elementaranalysen dieser Anhydride sind nicht mitgetheilt. Aus den neuerdings ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen für Asparagin und Asparaginsäure entnimmt der Referent über diese Arbeit in den „Berichten d. D. Chem. Ges" (H. Schiff) die folgenden Daten. Ein Theil krystallisirten Asparagins löst sich

bei:	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Theilen Wassers:	105,3	55,9	28,3	17,5	11,1	3,6	1,89.

Ein Theil Asparaginsäure löst sich

bei:	0°	10°	20°	30°	45°	60°	100°
in Theilen Wassers:	376,3	256,4	222,2	149,9	89,3	57,4	18,6.

(Gazz. Chim. **6**. 370; Ber. Chem. Ges. **9**. 1435.)

W. Dittmar, Notiz zu der von Reboul veröffentlichten Arbeit über die *normale Pyroweinsäure*. Unter Hinweis auf diese Abhandlungen (s. S. 436 und 660) erinnert Vf. daran, dass er vor mehreren Jahren (1872. 374) (durch Reduction der Glutansäure mittels Jodwasserstoff) eine mit der eigentlich sogen. nur isomere und doch, gleich dieser, beim Erhitzen nicht in Kohlensäure und Buttersäure zerfallende Pyroweinsäure erhalten und darauf hingewiesen habe, dass damit die zwei der Theorie nach existenzfähigen Säuren $C_2H_6(COOH)_2$, welchen diese negative Eigenschaft zukommt, entdeckt seien. Welche von den beiden Säuren Methylbernsteinsäure und welche Orthopropylendicarbonsäure sei, erklärt er für eine offene Frage. Reboul scheint es von vornherein für feststehend gehalten zu haben, dass die von Simpson aus gewöhnlichem Propylenbromid erhaltene Säure mit der eigentlichen Pyroweinsäure identisch sei. Dem Vf. schien dies zur Zeit, als er seine Abhandlung schrieb, nicht mit der nöthigen Sicherheit nachgewiesen zu sein; sonst hätte er natürlich seine Säure ohne Bedenken als die Orthosäure angesprochen. Wahrscheinlich wird sich Reboul's Säure bei genauerer Untersuchung als mit der Desoxyglutansäure des Vf's. identisch herausstellen. Wenn nicht, so läge hier zum ersten Male ein Isomerienfall vor, von dem die Verkettungstheorie keine Rechenschaft geben könnte. Selbstverständlich bleibt R. das Verdienst, zuerst durch Versuche herausgefunden zu haben, welche von den verschiedenen Pyroweinsäuren die Orthosäure ist. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1339.)

E. Fleischer, Ueber die *Zusammensetzung der Citronsäure*. Die Resultate dieser ausgedehnten Versuchsreihe sind folgende: 1. die aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirte Citronsäure hat die Formel $C_{12}H_{16}O_{12},4HO$; 2. die wasserfreie Säure muss als den Formeln $C_{12}H_6O_{12}$ oder $C_4H_2O_4$ entsprechend betrachtet werden; die Formel $C_{12}H_5O_{11}$ ist unrichtig; 3. die citronsauren Salze gehen, wie Berzelius zuerst nachwies, bei mehr oder minder hoher Temperatur, die von der Stärke der Basen abzuhängen scheint, in aconitsaure theilweise über oder werden doch so verändert, dass Quecksilbernitrat alsdann mit der aus ihnen in Freiheit gesetzten Säure eine der Citronsäure nicht zukommende Reaction giebt; 4. die neutralen Citrate von Baryt, Kalk und Bleioxyd werden bei 100° C. wasserfrei und entsprechen alsdann genau der allgemeinen Formel $MO,C_4H_2O_4$ oder $3MO,C_{12}H_6O_{12}$; 5. das Bleicitrat wird schon bei 120° derartig verändert, dass die Quecksilberreaction mit der aus ihm durch HS frei gemachten Säure unzweideutig eintritt. Auch giebt die Titirung den letzteren kein den Formeln $3PbO,C_{12}H_5O_{11}$ oder $3PbO,C_{12}H_6O_{12}$ entsprechendes Resultat. Das Silbercitrat zeigt diese Veränderung schon bei 100° oder noch niedrigerer Temperatur; 6. es ist im hohen Grade unwahrscheinlich, dass der neutrale Citronsäureäther Wasser enthält, da er sofort durch dasselbe zersetzt wird. Auch ist diese Annahme nur darum gemacht worden, um die Formel $C_{12}H_5O_{11}$ für die Säure aufrecht zu erhalten und wird daher mit jener hinfällig; 7. welches die Basicität der Citronsäure ist, sei dahin gestellt; am einfachsten und ihren Salzen entsprechend wäre es, sie für einbasisch zu betrachten, wobei die sauren Salze sich als Doppelsalze von citronsaurem Metalloxyde mit citronsaurem Wasserstoffoxyde erklären liessen. Dagegen empfiehlt es die Zusammensetzung der krystallisirten Säure ihre Formel zu verdreifachen und letztere als $C_{12}H_6O_{12} + 4aq$ oder $C_{12}H_6O_{12},3HO + aq$ aufzufassen. (Arch. Pharm. [3] **9**. 320.)

A. Michael, Ueber die Einwirkung von *Kaliumsulphhydrat auf Chloralhydrat*. Hierbei entsteht eine Verbindung, $C_4H_7Cl_3SO_3$, in schön ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Rhomboëdern. Schmelzp. 96—97° (uncorr.); eigenthümlich nach Mercaptan riechend, leicht löslich in Alkohol, in Wasser Zersetzung erleidend, ebenso durch Ammoniak. Als Constitutionsformel giebt Vf $\begin{matrix} CCl_3—CH.OH \\ CH_2—CH.OH \end{matrix}\!\!>\!S$. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1267.)

C. O. Cech, Ueber *Chloralcyanidcyanat* und seine Derivate. In einer vorläufigen Notiz (1875. 705) hat Vf. über das Verhalten des Chloralhydrates bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumcyanid und -cyanat berichtet und dabei die Bildung eines Körpers erwähnt, der nach der Formel $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ zusammengesetzt ist und sich als ein Additionsproduct des Chlorals, der Blausäure und der Cyansäure erwies. Mit diesem Körper weiter angestellte Versuche bestätigen dieses Resultat. Sämmtliche Zersetzungen desselben liefern Spaltungsproducte, welche ausschliesslich auf die Gegenwart des Chlorals, der Blausäure und der Cyansäure schliessen lassen. Vf. beschreibt noch das sonstige Verhalten des Körpers. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1253.)

B. Proskauer und **Eug. Sell,** Ueber die *Einwirkung von Brom auf Phenylsenföl*. Hierbei entsteht eine tief orangeroth gefärbte Substanz und wahrscheinlich, nach dem Geruche zu schliessen, noch *Isocyanphenyl*, so dass die Reaction nach der Gleichung

$$3(C_6H_5NCS) + Br_2 = C_{14}H_{10}N_2S_2Br_2 + C_6H_5NC$$

Statt finden würde. Vf. stellt eine Structurformel auf und beschreibt eine Reihe von Um-

setzungen jenes Körpers und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1262.)

R. Anschütz und **G. Schultz**, Ueber eine *neue Bildung des Azobenzols*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1398.)

C. Wachendorff, Ueber einige *Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1345.)

J. H. van't Hoff, Beiträge zur Kenntniss des *Styrax*. Nachdem Berthelot des Vf's. frühere Angaben über das Styrol angezweifelt hatte (S. 324), hat dieser zur nochmaligen Bestätigung der damals erhaltenen Resultate neue Versuche angestellt, welche zeigen, dass das Metastyrol inactiv ist, und ausserdem die früheren Angaben des Vf's. bestätigen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1339.)

C. Reichl, Ueber *neue Phenolfarbstoffe*. Der Umstand, dass Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure die Eigenschaft besitzt, Reste anderer Körper aufzunehmen, wie dies die Bildung der Rosolsäure nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren und Baeyer's Versuche über die Bildung von Phenolfarbstoffen darthun, veranlasste den Vf., die Einwirkung von Glycerin auf Phenol unter der angedeuteten Bedingung zu untersuchen. Erhält man 2 Thle. Glycerin, 2 Thle. Phenol und 3 Thle. Schwefelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 120—130° C., so wird das Gemenge anfänglich gelb, dann gelbroth und schliesslich dunkelroth. Die beim Erkalten dicklich werdende Masse löst sich im Wasser zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, die nach Zusatz von Salzsäure den gelösten Farbstoff fallen lässt. Derselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzbraunes Pulver dar. In Alkohol ist er leicht löslich, Aether nimmt nur sehr wenig davon auf. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung hinterlassen ihn in Krystallen. Durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze wird er schön roth gefärbt; mit Baryt, Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden giebt er Lacke. Beim Erhitzen mit Anilin liefert er einen rothen Farbstoff, welcher durch Ammoniak violetroth nüancirt wird. Von Wolle und Seide wird er aufgenommen. In gleicher Weise wie Phenol geben auch Pyrogallussäure und Thymol Farbstoffe. Vf. will nun zu dem eingehenderen Studium des erstgenannten sowie der übrigen Körper schreiten, ebenso beabsichtigt er, das Verhalten des Kresols und anderer Phenole zu Glycerin zu untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1429.)

A. W. Hofmann, *Oxydation aromatischer Acetamine mittels Kaliumpermanganat*. Lässt man Kaliumpermanganat direct auf Anilin einwirken, so wird bekanntlich der Wasserstoff der Amidogruppe oxydirt und die Fragmente zweier Moleküle treten zu Azobenzol zusammen. Aehnliches ist bei dem Toluidin beobachtet worden. Nach einigen vorläufigen Versuchen vollzieht sich auch bei dem Xylidin die Reaction in diesem Sinne. Vf. hat nun Versuche angestellt, um zu sehen, welches die Producte sind, wenn man statt der Amine die acetylirten Derivate derselben anwendet. — *Acetxylidid*, $C_6H_3.CH_3.CH_3.NHC_2H_3O$, kann bei der Oxydation verschiedene Producte geben, je nachdem diese Oxydation sich nur auf eine oder zwei Methylgruppen erstreckt und je nachdem die Acetylgruppe dabei in dem Molekül verbleibt oder austritt:

$C_6H_3.COOH.CH_3.NHC_2H_3O$, Acetamidotoluylsäure,
$C_6H_3.COOH.CH_3.NH_2$, Amidotoluylsäure.
$C_6H_3.COOH.COOH.NHC_2H_3O$, Acetamidophtalsäure.
$C_6H_3.COOH.COOH.NH_2$, Amidophtalsäure.

Bis jetzt hat nur die Acetamidophtalsäure durch Oxydation des Acetxylidids mit Kaliumpermanganat gewonnen werden können, d. h. es wurden beide Methylgruppen oxydirt, während die Acetylgruppe im Moleküle verblieb. Eine Abscheidung der letzteren zur Darstellung einer Amidophtalsäure ist nicht gelungen. Ebenso wenig konnte unter Anwendung einer geringeren Menge Permanganat Amidotoluylsäure oder deren Acetylderivat erhalten werden. — Als *Acettoluid*, $C_6H_4.CH_3.NHC_2H_3O$, derselben Behandlung unterworfen wurde, entstand Acetamidobenzoësäure, $C_6H_4.COOH.NHC_2H_3O$. Dieselbe ist isomer mit der Hippursäure; noch näher steht sie der von Forster entdeckten Acetometamidobenzoësäure, welche sich bei der Behandlung von metamidobenzoësaurem Zink mit Chloracetyl bildet. Sie giebt ihre Acetylgruppe viel leichter ab als das entsprechende Derivat des Acetxylidids und liefert Paramidobenzoësäure vom Schmelzpunkte 186 bis 187°. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1299.)

R. Anschütz und **G. Schultz**, Ueber die *Zersetzungsproducte des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalke*. Hierbei entsteht wesentlich Diphenylenketon, das intermediäre Product zwischen dem Phenanthrenchinon und dem Diphenyl. Das gleichzeitig mit auftretende Fluoren ist wohl durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs (aus dem nicht ganz wasserfreien Kalke od. vollständig zerstörter Substanz herrührend) auf das Diphenylenketon zurückzuführen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1400.)

Prescott, *Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide* zu den verschiedenen Lösungsmitteln (Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol) in krystallisirtem, amorphem und nascirendem Zustande. (Amer. Chem. 1875, Nr. 63; Arch. Pharm. [3] **9**. 364.)

L. Philips, Notiz über eine *dem Caffeïn homologe Base.* Strecker hat bekanntlich durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung des Theobromins Caffeïn erhalten. Vf. hat auf Veranlassung Hofmann's denselben Versuch in der Aethylreihe ausgeführt, indem er Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, mit Jodäthyl zur Einwirkung brachte. Dabei erhielt er das *äthylirte Theobromin.* $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$, welches eine schwache Base ist, sich in Säuren auflöst und durch Ammoniak wieder aus den Lösungen niedergeschlagen wird. Es giebt sowohl mit Salzsäure als auch mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen, sublimirt unzersetzt, sbhmilzt bei 270° und zeigt die bekannte Caffeïnreaction: Bildung eines bräunlichen Fleckes beim Verdampfen seiner Lösung mit Chlorwasser u. Löslichkeit dieses Fleckes in Ammoniak mit rosenrother Farbe. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1308.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Kühnemann, Ueber die *organischen Bestandtheile der Gerste und des Malzes.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1385.)

A. Stutzer, Ueber *Metamorphosen der Gruppen* $COOH$, $CH.OH$, CH_2 *und* CH_3 *in der lebenden Pflanze.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1395.)

E. Polacci, Ueber *Wasserstoffentwickelung bei der Vegetation.* (Gazz. Chim. **6.** 258.)

N. Iwanow, Ueber das *ätherische Oel von Sedum palustre.* (Pharm. Zeitschrift für Russl. **15.** 577.)

Knoll, Ueber die *Wirkung von Chloroform und Aether auf Athmung und Blutkreislauf.* 1. Mittheilung. In dieser Abhandlung wird der Nachweis geführt, dass bei Thieren mit durchschnittenen Halsvagis, welche Chloroform durch eine Trachealfistel einathmen, die Athmung sich in der Regel Anfangs beträchtlich verlangsamt, später aber be deutend beschleunigt und bis zum vollständigen Erlöschen aller Athembewegungen verflacht. Abweichungen von diesem Haupttypus kommen öfter, besonders bei Thieren zum Vorschein, bei denen die Erregbarkeitsverhältnisse des centralen Nervensystems durch vorhergehende Versuche bereits beeinträchtigt sind. Beim Einathmen von Aetherdämpfen beobachtet man Veränderungen der Athembewegung, welche jenen bei der Einathmung von Chloroformdämpfen im Ganzen ähnlich sind, doch errcicht dabei die Verflachung der Athmung niemals einen höheren Grad. Auch nach lange fortgesetzten Aetherinhalationen kommt es nicht zum Erlöschen der Athembewegung. Injectionen von Chloroform oder Aether in das Gefässsystem rufen dieselben Veränderungen der Athembewegung hervor wie die Inhalation jener Substanzen unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen. Aether führt aber bei der Injection in das Gefässsystem in gleicher Dosis eben so rasch Erlöschen aller Athembewegungen herbei wie Chloroform. Jene Veränderungen der Respiration sind weder durch gleichzeitige Veränderungen der Circulation, noch durch Sauerstoffverarmung des Blutes bedingt, sondern müssen vielmehr aus einer specifisch giftigen Wirkung des Aethers und Chloroforms auf das Athemcentrum erklärt werden. (Wien. Anz. 1876. 154.)

Heschl. Ueber die *amyloide Entartung der Leber.* Unter Amyloid versteht man eine den sogen. Albuminoiden, dem Collagen, Mucin etc. verwandte stickstoffhaltige Substanz, deren Auftreten in gewissen chronischen, schweren Erkrankungen anatomisch durch Einlagerung einer homogenen stark lichtbrechenden, scholligen Masse in die Gewebe charakterisirt ist. Durch den Verf. wurde in einer Anilinfarbe, dem das Färbemittel der Leonhardischen violetten Tinte constituirenden Dahliablau — auch Jodviolet genannt — ein Reagens gefunden, welches die amyloiden Theile der Gewebe roth, alles Andere aber blau färbt, ohne dabei der Durchsichtigkeit des Gewebes zu schaden, wie es die von Meissel und Virchow zuerst angegebene Jod-Schwefelsäurereaction thut. Erst durch Anwendung dieses Färbemittels ist die richtige Unterscheidung des amyloid Erkrankten in den Geweben möglich geworden, und die Untersuchung der Amyloidleber hat den Verf. zu dem Resultate geführt, dass bei der genannten Erkrankung die Abweichung von der Normaltextur nicht, wie bisher von mehreren Untersuchern angenommen worden war, in einer Erkrankung der Leberzellen, sondern in einer Einlagerung amyloider Substanz in die Bindesubstanz der Leber bestehe, neben welcher allmälig die Leberzellen kleiner werden und endlich ganz verschwinden, während die Bindesubstanz ausser jener Aufnahme von Amyloid auch noch eine bisher kaum gewürdigte Massenzunahme und Faserbildung zeige, so dass die Annahme nahe liegt, dass die Amyloidsubstanz in gleichem Sinne zu den gewebebildenden Substanzen zu rechnen ist, wie das Collagen, das Elastin u. ihre Verwandten. Die genauere Darstellung der bezeichneten Vorgänge bildet den Gegenstand der vorgelegten Abhandlung und einer colorirten Tafel. Weitere Mittheilungen über amyloide Erkrankungen anderer Organe behält sich der Vf. vor. (Wien. Anz. 1876. 160.)

H. v. Bamberger, Ueber die *Darstellung von löslichem Quecksilberalbuminat.* Verf. schlägt zur Darstellung dieses Präparates folgendes Verfahren vor. Von den Membranen gereinigtes Hühnereiweiss wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Filtration erfolgt leicht, wenn zu dem Eiweisse das vierfache Volum Wasser gefügt wird. Zu dem Filtrate

18—20 p. c. Chlornatriumlösung aufgelöst und nun erst filtrirt. Es ist zweckmässig, soviel Sublimat hinzuzusetzen, bis alles Eiweiss gebunden ist, jedoch nicht mehr. (Wien. med. Wochenschr. 1876, No. 11; Med. C.-Bl. **14**. 764.)

Hamburger, Bemerkungen zur *Darstellung des löslichen Quecksilberalbuminates.* Zur Bestimmung des Punktes, in welchem alles Eiweiss durch den Quecksilbersublimat gebunden ist, schlägt Verf vor, das kohlensaure Natron zu benutzen, in derselben Weise, wie bei der Liebig'schen Harnstofffiltrirung. Zu einer bestimmten Menge von Eiweisslösung wird eine Sublimatlösung von bekanntem Gehalte so lange zugesetzt, bis der aus dem Gemische herausgehobene Probetropfen in dem Uhrglase mit Sodalösung sich gelb färbt. Zur Herstellung des Präparates räth Verf. 0,2 C.-C. Sublimatlösung weniger zuzusetzen, als die Rechnung ergiebt. (Wien. med. Wochenschr. 1876, No. 14; Med. C.-Bl. **14**. 764.)

L. M. V. Galippe, *Toxikologische Studien über das Kupfer* und seine Verbindungen. (Journ. Pharm. Chim.; Ztschr. d. öst. Ap.-V.; Pharm. Centralh. **17**. 342).

E. Reichardt, Ist *Flusswasser Trinkwasser* im Sinne der Gesundheitspflege? (Arch. Pharm. [3] **9**. 289.)

7. Analytische Chemie.

Cl. Winkler, *Zweckmässiger Schwefelwasserstoff-Entwickelungsapparat.* Derselbe ist völlig aus Blei hergestellt und besteht aus drei Theilen: einem cylindrischen Bleigefässe mit durchlöchertem Boden zur Aufnahme von 10—15 Kilogrm. Schwefeleisen. Die obere Oeffnung ist durch eine Bleiplatte fest zu verschliessen. Nach unten verjüngt sich das Gefäss und endigt in eine Röhre, welche mit dem gleich weiten Röhrenstücke durch Schrauben dicht verbunden ist, das auf dem oberen Boden des Säuregefässes steht. Dieses Säuregefäss, von entsprechender Grösse, steht fest auf dem Erdboden und hat dicht über seinem Boden ein nach oben sich verlängerndes weites Bleirohr, welches mit einem anderen höher gestellten Bleigefässe in Verbindung steht, in welches die überschüssige Säure bei Nichtgebrauch des Apparates hinaufgedrückt wird. Das erste cylindrische Gefäss hat ausserdem an seinem oberen Theile ein Gasableitungsrohr mit gut schliessendem Hahne und das zweite Gefäss ein nach unten führendes Rohr zum Ablassen der verbrauchten Säure. Angefertigt werden derartige Apparate zum Preise von 120 Mk. von der K. S. Bleiwaarenfabrik in Halsbrücke bei Freiberg. (Zeitschr. f. anal. Chem. **15**. 285.)

W. Pillitz, Ueber die *Klosterneuburger Mostwage.* (Ztschr. anal. Chem. **15**. 255.)

P. Wagner, Einige Bemerkungen über das „*neue Azotometer* nach Knop". Vf. spricht sich über die von Knop vorgeschlagenen Verbesserungen seines Azotometers (1875. 791) aus. (Zeitschr. f. anal. Chem. **15**. 250.)

A. Gawalovski, *Aufarbeitung von Uranrückständen.* (Ztschr. anal. Chem. **15**. 292.)

A. Pagel, Ueber die *Anwendbarkeit des Azotometers zur Bestimmung des in humusreichen Bodenarten enthaltenen Ammoniaks.* Verf. hat sich die Frage vorgelegt, ob nicht durch Gegenwart gewisser Substanzen die an sich so zuverlässigen Angaben des Azotometers beeinträchtigt werden könnten. Es ist z B bekannt, dass organische Säuren, wie die Pyrogallussäure, in alkalischer Lösung Sauerstoff lebhaft absorbiren; das Azotometer würde nun zur Bestimmung des Stickstoffes in pyrogallussaurem Ammonium ungeeignet sein; zwar würde sich der Stickstoffgehalt dieses Salzes, durch die Einwirkung der bromirten Lauge, in Gasform, wie aus anderen Ammoniumsalzen, entwickeln, aber die Volumenvermehrung würde keinen richtigen Ausdruck für den Stickstoffgehalt abgeben, weil gleichzeitig der Sauerstoff der in dem Azotometer enthaltenen atmosphärischen Luft von der alkalischen Lösung der Pyrogallussäure absorbirt werden und damit in derselben Zeit eine Volumverminderung eintreten würde. Um diese Frage zu entscheiden, hat Vf. verschiedene vergleichende Versuche angestellt und dazu namentlich Moorboden gewählt, weil sich vermuthen liess, dass die darin enthaltenen Humussubstanzen bei der Stickstoffbestimmung Sauerstoff absorbiren würden. Die Resultate haben dies bestätigt. Die Versuche zeigen, dass das Azotometer einerseits sehr genaue, andererseits aber wieder ganz falsche Resultate geben kann. Bei ganz reinen Ammoniaksalzen ist die Stickstoffbestimmung mit dem Azotometer jeder anderen vorzuziehen, weil sie, bei ihrer leichten Ausführbarkeit, sehr scharfe Resultate liefert. Dagegen ist die Anwendung des Azotometers zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes von humosen und namentlich Moorbodenarten direct zu verwerfen, weil hier die Absorption von Sauerstoff durch die organischen Substanzen des Bodens häufig eintreten und das Resultat der Bestimmung zu niedrig ausfallen lassen wird. Inwiefern eine Vorsicht bei dem Gebrauche des Azotometers auch bei humusärmeren Bodenarten gerathen ist, mag dahingestellt bleiben; in vielen Fällen wird das Instrument gewiss richtige Resultate geben, für andere Fälle ist aber die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass es zu niedrige Zahlen liefern kann.

Nachträglich mag noch bemerkt werden, dass das Azotometer bei der Untersuchung von schwefelsaurem Ammoniak, welches durch stickstoffhaltige Destillationsproducte ver-

unreinigt war, höhere Zahlen gab als die Verbrennung mit Natronkalk; besonders bei längerem Stehen trat die Volumenvermehrung ein. Möglicherweise hat die Bromlauge hier auch den in den Verunreinigungen enthaltenen Stickstoff frei gemacht, während derselbe bei der Verbrennung mit Natronkalk nicht in Form von Ammoniak entwickelt wurde und daher verloren ging. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 276.)

R. Kayser, *Aufschliessung des Chromeisensteins.* Man mengt 1 Thl. des sehr fein gepulverten (am besten geschlemmten) Minerals mit 2 Thln. calcinirter reiner Soda und 3 Thln. Kalkhydrat. Letzteres bereitet man sich, indem man gebrannten Marmor mit soviel Wasser behandelt, bis er in Pulver zerfallen ist. Das Gemenge wird im offenen Tiegel etwa 1 Stunde lang bei heller Rothgluth unter öfterem Umrühren gehalten. Nach dem Erkalten resultirt eine zusammengesinterte Masse, aus welcher sich das entstandene Chromat leicht mit heissem Wasser ausziehen lässt; die Chromsäure bestimmt man nach bekannten Methoden. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 187.)

W. F. Koppeschaar, *Maassanalytische Bestimmung des Phenols.* (Zeitschr. f. anal. Chem. **15**. 233.)

Huppert, Ueber den *Nachweis des Paralbumins.* Vf. erinnert zunächst daran, dass in neuerer Zeit wiederholt an von dem Ovarium durchaus entfernten Orten und u. A. auch in Ascitesflüssigkeit Paralbumin aufgefunden worden ist. Andererseits können die beiden von Spiegelberg angegebenen Proben sehr leicht zu Irrthümern führen; eine jede eiweisshaltige Flüssigkeit liefert beim Verdünnen und Durchleiten von Kohlensäure einen Niederschlag von Globulin, der sich ebenso verhält wie das Paralbumin, eine jede liefert mit Alkohol einen Niederschlag, der sich auch nach längerem Stehen unter Alkohol wenigstens zum Theil wieder in Wasser löst. Wenn dieses Verhalten beweisend sein soll, muss sich der grösste Theil des Niederschlages in Wasser lösen. Als wirklich charakteristisch für das Paralbumin ist 1. sein Verhalten beim Kochen unter Zusatz von Essigsäure anzusehen. Bei einer Lösung von Serumeiweiss gelingt es leicht, den Essigsäurezusatz so zu treffen, dass beim Aufkochen sich alles Albumin in groben Flocken ausscheidet und die Flüssigkeit klar wird; beim Paralbumin gelingt dies nicht. Mag man den Säurezusatz wählen wie man will, immer bleibt die Flüssigkeit milchig trüb. 2. Bildet sich in einer paralbuminhaltigen Flüssigkeit Zucker, wenn man sie einige Zeit auf dem Wasserbade mit schwacher Salzsäure digerirt. Es genügt schon $^1/_{10}$procentige Salzsäure. Das Paralbumin ist aber, wie schon bemerkt, nach Verf. nicht charakteristisch für Ovarialcysten, es kann sich auch in Ascitesflüssigkeit und in anderen Cysten finden. (Prag. med. Wochenschr. 1876, No. 17; Med. C.-Bl. **14**. 765.)

E. Masing, Zur *quantitativen Bestimmung des Veratrins und Physostigmins.* (Arch. Pharm. [3] **9**. 310.)

G. Hell, Untersuchung eines für *gelbes Bienenwachs* angebotenen *Kunstproductes.* Das untersuchte Product hatte äusserlich fast ganz die Eigenschaften des Wachses, erwies sich aber bei der Untersuchung als gänzlich verfälscht. Verf. hält es für eine Mischung von ungefähr 60 p. c. Paraffin und 40 p. c. eines gelben Fichtenharzes, die in die übliche Form der Wachsbrode gebracht und aussen mit gutem Bienenwachse überstrichen wurde. (Pharm. Centralh. **17**. 329.)

Schweitzer, Ueber die *Ursache der Differenzen bei Bestimmung des Silbergehaltes in Bleibarren.* Dieselbe liegt in der ungleichmässigen Vertheilung des Silbers in dem Barren. Dasselbe concentrirt sich mehr nach aussen, findet sich in grösserer Menge oben als unten, in früher erstarrten Partien mehr, als in länger flüssig gebliebenen (siehe Kerl's Probirkunst, S. 12). In den Durchschnitt eines Bleiblickes eingeschriebene Silbergehalte erläutern Obiges. Es enthielt in 1 Ton. Blei Unzen Silber die Oberflächenmitte 102,32, die Mitte 79,83, die untere Seite 96,33 Unzen, lange Seiten oben 104,54, unten 102,36; kurze Seiten oben 104,13, unten 100,32 Unzen. (Americ. Chem. 1876. 456; B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 355.)

8. Technische Chemie.

Fahnejelm's *verbesserte Kalkbrennöfen.* (Pol. J. **222**. 151.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Anwendung der Elektricität und der Zinkeinlagen gegen Kesselsteinbildungen.* (Pol. J. **222**. 166.)

R. v. Wagner, Ueber die *Ammoniaksoda* auf der Centennial-Weltausstellung in Philadelphia 1876. (Pol. J. **222**. 77.)

F. Gautier, Die *Anwendungen von Ferromangan.* (Engineer. 1876. 253; Pol. Journ. **222**. 48.)

Sweet's *Gasschweissofen.* (Pol. J. **222**. 150.)

H. Wedding, Die *Bessemerstahl-Industrie* in Deutschland und in den Verein. Staaten. (D. Ind.-Ztg. 1876. 423.)

Cl. Winkler, Ueber die *Herstellung grösserer Gusstücke von Nickel und Kobalt.* (Pol. Journ. **222**. 175.)

Ponsard's *Kalkofen mit Gasfeuerung*, zur *Darstellung von Kohlensäure.* (Pol. Journ. **222**. 72.)

M. Jungck, Zur *Graphitbildung* Die Bildung von Graphit ist bisher wohl nur bei den Eisenhüttenprocessen allgemeiner bekannt. Bei verchiedenen Versuchen und Analysen von Würfelnickel fand jedoch Verf. wiederholt grössere oder kleinere Mengen Graphit in denselben. Die Menge des Graphits wuchs mit dem Kobaltgehalte des Nickels in der Weise, dass bei geringen Mengen Kobalt (¼ bis ½ p. c.) sich nur selten und dann nur wenige Blättchen vorfanden, wogegen bei 10 p. c. Kobalt z. B. (es handelt sich h er um Versuche über Eigenschaften und Verhalten des Nickels in Legirungen) die Graphitmenge schon sehr beträchtlich war, und bei einer Probe mit 50 p. c. Kobalt der eines grobblätterigen grauen Roheisens wenig nachgab. Ein Schwefel und Arsengehalt scheint, soviel Verf. bisher beobachtet, ohne Einfluss auf die Graphitbildung zu sein. Ein Verbrennungsofen zu quantitativer Bestimmung der Graphitmenge fehlte leider; auch war diese für den Zweck der Versuche bedeutungslos. Eine directe Wägung war des beigemengten Rückstandes wegen unthunlich. Die Bildung des Graphits tritt übrigens auch hier nur dann ein, wenn die zur Darstellung von Würfelnickel nöthige Temperatur bedeutend überschritten und die Würfel völlig geschmolzen worden sind. Auffallend ist die auch bei den kleinsten Mengen sich zeigende Grösse der Graphitblättchen. Da gutes Würfelnickel im Gegensatze zu Roheisen sich fast ohne Rückstand löst, und letzterer zudem weiss ist, so könnte etwaiger feinzertheilter Graphit, besonders bei längerem Stehenlassen der Lösung, der Beobachtung nicht wohl entgehen; bisher hat aber Vf. einen solchen nie bemerkt. Der Glanz der Blättchen ist so stark als der des am Hohofen bei übergarem Gange auf Roheisen und Schlacken sich absetzenden Graphits. Beim Verreiben auf Papier wird dasselbe zwar wie durch dunkles Bleistiftpulver gefärbt; doch haften und schwärzen die Theilchen weit mehr am Finger als am Papier. Die Blättchen sind weich, biegsam, unelastisch und indifferent gegen den Magneten, ein Beweis, dass sie kein metallisches Eisen, Nickel und Kobalt mehr enthalten. Aus des Vf's. Erfahrungen dürfte hervorgehen, dass Kobalt, nicht aber Nickel, eine grosse Neigung zur Graphitbildung besitzt, wenn es in geschmolzenem Zustande — mit anderen Metallen (Kupfer und Nickel) legirt — mit Holzkohle zusammentrifft, und dass jene mit ihm legirten Metalle auch bei sehr bedeutendem Vorwiegen dieser Neigung nicht in dem Grade, wie das beim Eisen zu sein scheint, im Wege stehen. Schmelzung der Probe scheint jedoch unumgängliche Bedingung, und kann man durch deren Vermeidung und durch Entfernung grösserer Mengen von Kobalt die jedenfalls höchst unerwünschte Bildung von Graphit im Würfelnickel leicht vermeiden. (Pol. J. **222**. 94.)

E. Pfuhl, Die *Jute* und ihre Verarbeitung. Forts. (Pol. J. **222**. 134.)

B. Tollens, *Nachweis von brennbarem Alkohol in Bier und Wein* als Vorlesungsversuch. Man erhitzt in einem mit Kork und einem 1½ Mtr. langen 1 Cmtr. weiten Glasrohre versehenen 600—700 C.-C. fassenden Kolben 150—200 C.-C. Wein oder bairisches Bier zum Kochen; die Dämpfe steigen in dem Glasrohre auf und erleiden durch das von Luft umspülte Glasrohr eine gewisse Abkühlung, welche zuerst Alles, dann jedoch hauptsächlich das Wasser zum Zurückfliessen in den Kolben bringt, während der Alkoholdampf leichter passirt und oben ausströmt. Man beobachtet, wie die Zone, in welcher noch alles condensirt wird, immer höher steigt, in dem Momente, in welchem diese Zone die obere Mündung des Rohres berührt, kann man die ausströmenden Dämpfe anzünden und erhält je nach der Stärke des Bieres oder des Weines eine 10—20 Cmtr. hohe Flamme, oder auch man kann das obere Ende des Glasrohres nach unten biegen, das erste Destillat in einem Kölbchen auffangen und es dann leicht in einem Schälchen anzünden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1540.)

Versuche über Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren,

Ausgeführt auf der Versuchs-Station Proskau
unter Mitwirkung von Kellner, Schrodt u. Wimmer
von
H. Weiske.

(Schluss aus vor. Nr.).

III. Periode. Vom 10. Septbr. bis zum 17. October.

Fütterung mit 365,2 Grm. trocknem Wiesenheu, 365,5 Grm. tr. Strohhäcksel, 93,6 Grm. tr. Haferschrot, 60,88 Grm. tr. Fischguano und 5 Grm. Kochsalz pro Tag und Stück.

Obiges Futter erhielten beide Versuchsthiere sofort nach Schluss der 2. Fütterungsperiode, also vom 10. Sept. ab. Bei der nicht unwesentlich veränderten Fütterungsweise schien es indess geboten, diesmal den Vorversuch etwas länger auszudehnen, weshalb das quantitative Sammeln von Harn und Fäces erst vom 10. bis 17. Oct. Statt fand.

Hammel I. verzehrte vom Anfange an sämmtliches Futter mit Ausnahme geringer Strohreste; Hammel II. liess dagegen vom Stroh grössere Reste übrig, und da deren Menge auch nach Verlauf eines Monates noch gegen 100 Grm. betrug, so wurde für diesmal davon abgesehen, dieses Thier mit in den Versuch zu ziehen.

Die vom Hammel I. gesammelten Harn- und Fäcesmengen, sowie deren Zusammensetzung etc. sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Hammel I.

Dat. Oct.	Leb.-Gew. Pfd	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Harn Menge C.-C.	Harn Spec. Gew.	Harn N. Grm.
10	91,5	30,0	2180	1560	1,018	9,41
11	92,0	20,0	1900	934	1,040	10,38
12	92,0	27,0	2100	1054	1,037	9,83
13	92,5	20,0	1100	1052	1,037	9,29
14	93,0	20,0	1975	1372	1,028	9,40
15	92,0	10,0	1545	1343	1,025	9,41
16	92,5	25,0	2725	697	1,040	9,51
17	92,5	40,0	1960	1000	1,029	10,30
Mitt.:	—	28,5	1936	1127	1,031	9,69

Die Trockensubstanzmenge der vom Hammel I. zurückgelassenen Strohreste betrug durchschnittlich pro Tag 26,1 Grm. Die Zusammensetzung derselben war folgende:

Proteïn	4,19
Aetherextract	1,83
Rohfaser	41,89
N-fr. Extract	46,53
Asche	5,56

Ferner waren von dem Hammel I. vom 10. bis 16. Oct. nachstehende Fäcesmengen ausgeschieden worden:

Datum Octob.	Frisch Grm.	Lufttr. Grm.	Trocken Grm.
10	779,0	386,70	364,54
11	730,0	374,79	352,51
12	805,0	414,90	391,87
13	855,0	421,52	397,03
14	865,0	439,42	413,80
15	770,0	372,06	350,22
16	825,0	417,86	393,21
Mittel:	804,0	403,85	380,45

Die Analyse der trocknen Fäces ergab folgende Zusammensetzung:

Proteïn	8,81
Aetherextract	2,57
Rohfaser	32,06
Nfr.-Extract	45,39
Asche	11,17

Es berechnet sich demnach die in dieser Periode bei Hammel I. durchschnittlich pro Tag Statt gefundene Aufnahme und Ausgabe der einzelnen Stoffe folgendermassen:

Aufgenommen resp. ausgeschieden	Org. Subst. Grm.	Proteïn Grm.	Aetherextr. Grm.	Rohfaser Grm.	N-frExtr. Grm.	Asche Grm.
365,2 Grm. trocknes Heu	340,15	40,18	15,15	108,54	176,28	25,05
365,5 „ „ Stroh	348,58	13,71	7,53	166,66	160,68	16,92
93,6 „ „ Schrot	89,37	11,41	5,08	10,00	62,88	4,23
60,88 „ „ Fischg.	40,66	37,86	1,38	—	1,42	22,22
Summa	818,76	103,16	29,14	285,20	401,26	68,42
26,1 Grm. trock. Strohreste	24,65	1,10	0,48	10,93	12,14	1,45
Wirklich aufgenommen	794,11	102,06	28,66	274,27	389,12	66,97
380,45 Grm. trockne Fäces	337,95	33,52	9,78	121,97	172,68	42,50
Verdaut	456,16	68,54	18,88	152,30	216,44	24,47
Procent	57,44	67,16	65,87	55,53	55,62	36,54

Während Hammel I. in der vorhergehenden Periode nur 63,26 Grm. oder 62,73 p. c. des Gesammtproteïns verdaut hatte, gelangten diesmal, obgleich fast genau dieselbe Stickstoffmenge, jedoch in veränderter Form aufgenommen worden war, 68,54 Grm. oder 67,16 p. c. des Gesammtproteïns zur Verdauung. Da an Stelle von 6,43 Grm. Wiesenheustickstoff oder 40,18 Grm. Proteïn theils Fischguano, theils schwerer verdaulicher Strohstickstoff getreten war, so deutet obige Erscheinung offenbar darauf hin, dass die stickstoffhaltigen Substanzen des Fischguano noch wesentlich leichter und in grösserer Menge verdaulich waren, als diejenigen des Wiesenheues.

Nehmen wir nun die Verdaulichkeit des Wiesenheu- und Haferschrotproteïns ebenso hoch an, wie in den vorhergehenden Fütterungsperioden, nämlich zu 62,9 p. c. und 75,0 p. c., diejenige des sehr proteïnarmen Strohes (3,75 p. c. Proteïn) dagegen zu 25 p. c., zu welcher Annahme die an anderen Orten ausgeführten Futterausnutzungsversuche berechtigen, so würde in obigem Falle die Menge des zur Verdauung gelangten Proteïns für Wiesenheu 25,27 Grm., für Haferschrot 8,56 Grm., für Stroh 3,17 Grm., dagegen diejenige für Fischguano 31,54 Grm. oder 83,3 p. c. betragen.

Letztere Zahl ist demnach wesentlich höher als die in der vorhergehenden Periode für Fischguano berechneten. Wie indess aus obigen Erörterungen klar hervorgehen dürfte, ist sie wohl keineswegs zu hoch angenommen.

Wiewohl das Lebendgewicht für den Fleischansatz oder Verlust ganz besonders

beim Wiederkäuer nur sehr unsichere Schlüsse gestattet', so darf doch immerhin nicht unberücksichtigt bleiben, dass bei obiger Fütterungsweise (Ersatz von $^1/_2$ Heuprotein durch die gleiche Menge von Fischguano und Strohstickstoff) der Hammel innerhalb eines Monates um $2^1/_2$ Pfd. zugenommen hatte, trotzdem das Quantum des in letzterer Periode aufgenommenen Wassers ein nicht unwesentlich geringeres geworden, dasjenige des Harnes aber ungefähr das frühere geblieben war.

Der Effect dieser Fütterung darf daher wohl als ein günstiger bezeichnet werden, um so mehr als nachstehende Zusammenstellung der durchschnittlichen Gesammtaufnahme und Ausgabe an Stickstoff den Beweis liefert', dass in der That Fleischansatz Statt gefunden hatte:

Pro Tag aufgenommen resp. ausgeschieden	Hammel I Grm. N.
Aufgenommen im Futter	16,33
Ausgeschieden in den Fäces	5,36
„ im Harne	9,69
Angesetzt als Wolle	0,78
Angesetzt als Fleisch	0,50

IV. Periode. Vom 18. October bis zum 7. November.

Fütterung mit 525,3 Grm. trocknem Strohhäcksel, 156,6 Grm. tr. Rüben, 123,1 Grm. trocknem Fischguano und 5 Grm. Kochsalz.

Vom 18. October ab hatten beide Versuchsthiere obiges Futter, in welchem der Stickstoff jetzt hauptsächlich in animalischer Form als Fischguano vorhanden war, erhalten und dasselbe mit Ausnahme kleiner Reste, welche Anfangs bei Hammel II. übrig blieben, vollständig verzehrt. Aus den bereits früher angeführten Gründen wurde auch diesmal der Vorversuch etwas länger, nämlich auf 14 Tage ausgedehnt und mit dem eigentlichen Versuche erst am 31. October begonnen. Von diesem Tage ab bis zum 7. Nov. wurden in üblicher Weise wieder Harn und Fäces quantitativ gesammelt und analysirt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

	Hammel I.						Hammel II					
				Harn						Harn		
Dat. Oct.	Leb.-Gew. Pfd.	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	N. Grm.	Leb.-Gew. Pfd.	Heureste Grm.	Wass.-cons. Grm.	Menge C.-C.	Spec. Gew.	N. Grm.
31	93,0	—	1310	1320	1,033	10,33	88,5	—	1370	—	—	—
1	93,0	—	1895	1345	1,033	9,89	88,5	—	1300	—	—	—
2	93,0	—	1280	1340	1,028	10,91	89,0	—	1320	1329	1,030	8,84
3	93,5	—	1470	1200	1,039	9,45	89,0	—	1889	1119	1,033	9,60
4	93,5	—	1898	1145	1,042	10,36	89,0	—	1020	635	1,048	9,34
5	93,0	—	1862	1023	1,040	10,20	89,5	—	1154	1054	1,034	9,30
6	93,5	—	1240	681	1,046	10,05	90,0	—	1410	834	1,038	9,16
7	94,0	—	1370	1284	1,036	10,07	90,0	—	1350	734	1,039	9,24
Mitt.:	—	—	1541	1167	1,037	10,03	—	—	1349	951	1,037	9,25

Die zu derselben Zeit gesammelten Fäcesmengen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Datum Octob.	Hammel I. Frisch Grm.	Lufttrocken Grm.	Trocken Grm.	Hammel II. Frisch Grm.	Lufttrocken Grm.	Trocken Grm.
31	927,5	387,42	375,10	937,0	364,96	352,51
1	814,0	340,66	329,76	960,0	367,78	355,81
2	957,5	398,80	387,19	1127,0	404,10	391,17
3	1013,0	398,21	385,11	963,5	348,49	336,01
4	885,5	375,98	366,08	976,5	368,34	356,96
5	909,0	371,87	361,87	1290,5	416,44	403,45
6	982,5	401,15	389,48	1282,0	401,05	389,30
7	923,5	385,47	375,99	1170,5	373,27	382,86
Mittel:	926,6	382,45	371,32	1088,4	380,55	371,01

Diese Fäces hatten im wasserfreien Zustande folgende Zusammensetzung:

	Hammel I.	Hammel II.
Proteïn	8,25	8,56
Aetherextract	2,16	2,21
Rohfaser	32,98	33,76
N-fr. Extract	39,46	37,47
Asche	17,15	18,00

Demnach berechnet sich in dieser letzten Periode die durchschnittlich pro Tag Statt gefundene Aufnahme und Ausgabe der verschiedenen Nährstoffe wie folgt:

Hammel I.

Aufgenommen resp. ausgeschieden	Org. Subst. Grm.	Proteïn Grm.	Aetherextr. Grm.	Rohfaser Grm.	Nfr. Extr. Grm.	Asche Grm.
525,3 Grm. trocknes Stroh	486,01	17,76	12,13	218,90	237,22	39,29
156,6 „ „ Rüben	148,47	8,18	1,06	8,97	130,26	8,13
123,1 „ „ Fischg.	82,22	76,25	2,78	—	3,19	40,88
Summa	716,70	102,19	15,97	227,87	370,67	88,30
371,32 Grm. trockne Fäces	307,64	30,63	8,02	122,46	146,53	63,68
Verdaut	409,06	71,56	7,95	105,41	224,14	24,62
Proc.	57,08	70,02	49,78	46,26	60,47	27,88

Hammel II.

Aufgenommen in Summa	716,70	102,19	15,97	227,87	370,67	88,30
371,01 Grm. trockne Fäces	304,23	31,76	8,20	125,25	139,02	66,78
Verdaut	412,47	71,43	7,77	102,62	231,65	21,52
Procent	57,55	69,90	48,65	45,03	62,49	24,37

Zunächst ist hervorzuheben, dass in dieser Fütterungsperiode, in welcher den beiden Hammeln zwar genau dieselbe Stickstoffmenge wie früher, aber diesmal ganz überwiegend in animalischer Form als Fischguano verabreicht wurde, die bei Weitem grösste Proteïnmenge, nämlich ca. 71,5 Grm. oder 70,0 p. c., zur Verdauung gelangten. Dieser Umstand spricht von Neuem dafür, dass die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Fischguano auch von Pflanzenfressern in hohem Maasse verdaut u. resorbirt werden.

Sofern wir auch diesmal die stickstoffhaltigen Bestandtheile des nur 3,38 p. c. Proteïn enthaltenen Strohes* als $^1/_4$, dagegen diejenigen der Rüben** als ganz ver-

* In beiden Fällen ist Winterweizenstroh verfüttert worden.

** In den Rüben pflegt bekanntlich ein grosser Theil des N in Amidform etc. enthalten zu sein. Vgl. E. Schulze u. Urich, landw. Vers.-Stat. 1875. 18. 296.

daulich annehmen, so würde sich demnach berechnen, dass von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Fischguano wenigstens 58,94 Grm. oder 77,3 p. c., resp. 58,81 Grm. oder 77,1 p. c. zur Verdauung gelangt wären. Da nun die in obiger und in der vorhergehenden Versuchsperiode angenommenen Verdauungscoëfficienten für die stickstoffhaltigen Substanzen des Fischguano (83 und 77 p. c.) jedenfalls als die minimalen betrachtet werden können, so darf aus diesen Resultaten in Erwägung des Umstandes, dass im Fischguano auf 2 Thle. Eiweiss ungefähr 1 Thl. leimgebendes Gewebe kommt, zugleich wohl mit Bestimmtheit geschlossen werden, dass ausser dem in diesem animalischen Futtermittel enthaltenen Eiweisse auch ein Theil des leimgebenden Gewebes im Verdauungsapparate des Herbivoren gelöst und resorbirt worden ist.

Auch diesmal ist bei beiden Thieren der Lebendgewichtszunahme nach auf einen günstigen Effect der aus Stroh, Rüben und Fischguano bestehenden Futtermischung zu schliessen, und geht insbesondere aus nachfolgender Zusammenstellung der durchschnittlichen Stickstoffaufnahme und Ausgabe hervor, dass bei beiden Hammeln Fleischansatz Statt gefunden hatte:

Pro Tag aufgenommen resp. ausgeschieden	Hammel I. Grm. N.	Hammel II. Grm. N.
Aufgenommen im Futter	16,35	16,35
Ausgeschieden in den Fäces	4,90	5,08
„ im Harn	10,03	9,25
Angesetzt als Wolle	0,78	0,78
„ „ Fleisch	0,64	1,24

Nach den in dieser Arbeit dargelegten Ergebnissen fühlen wir uns zu dem Schlusse berechtigt, dass der Pflanzenfresser seinen Bedarf an Eiweiss ebenso wohl in vegetabilischer wie in animalischer Form zu decken im Stande ist, ja dass sogar eine Futtermischung, in welcher neben sehr stickstoffarmen Futtermitteln (Stroh, Rüben) die stickstoffhaltigen Bestandtheile hauptsächlich in animalischer Form enthalten sind, in Folge deren leichter Verdaulichkeit einen besseren Effect ausübt als ein dieselbe Stickstoffmenge enthaltendes Gemenge von gutem Wiesenheu und Haferschrot.

Ziehen wir schliesslich noch die Verdaulichkeit der Mineralbestandtheile, soweit dies beim Pflanzenfresser möglich ist, in Betracht, so zeigt sich sofort, dass dieselbe in den verschiedenen Versuchsperioden um so mehr sinkt, je grösser die Fischguanobeigabe ist. Während dieselbe in der ersten Periode (Fütterung ohne Fischguanobeigabe) im Mittel 47,8 p. c. beträgt, fällt dieselbe in der 2. Periode auf 42,7 p. c., in der 3. auf 36,5 p. c. und schliesslich in der 4. auf 26,1 p. c., obgleich die in den Körper der Versuchsthiere eingeführten Mineralstoffmengen in demselben Maasse umgekehrt proportional steigen, nämlich von 27,3 Grm. auf 88,3 Grm. pro Tag. Es gewinnt demnach in hohem Maasse den Anschein, als ob der Pflanzenfresser ebenso wie dies Etzinger (a. a. O. 103) für den Fleischfresser (Hund) darlegte, von den Mineralbestandtheilen der Knochensubstanz nichts oder doch nur ganz unbedeutende Mengen zu verdauen im Stande ist.

Für die Praxis ist letzterer Umstand vollkommen bedeutungslos; dagegen soll zum Schlusse noch darauf hingewiesen werden, dass die im Fischguano in reichlicher Menge enthaltenen Mineralstoffe (Calciumphosphat), nachdem sie den Verdauungsapparat des mit dieser Substanz gefütterten Thieres passirt haben, jetzt in den Dünger gelangen und somit zur Bereicherung desselben an Phosphorsäure in sehr beachtenswerther Weise beitragen.

Die Verwendung des Fischguano als Kraftfutter bei der Ernährung unserer Hausthiere erweist sich demnach in zweierlei Richtung; einestheils zur Fleischpro-

duction, anderentheils zur Düngerverbesserung von Bedeutung, so dass es sich besonders in futterarmen Jahren, in denen es an Heu gebricht, empfehlen dürfte, durch Hinzufügen entsprechender Quantitäten von Fischguano (oder auch anderen derartigen Substanzen, z. B. Fleischmehl) zu stickstoffarmen Futtermitteln (Wintergetreide-Stroh, Rüben, Kartoffeln etc.) eine Futtermischung herzustellen, deren Zusammensetzung und Effect gutem Wiesenheu ähnlich, und welche dabei verhältnissmässig billig ist.* (Journ. f. Landwirthsch. **24**. 265; von den Vff. mitgeth.)

*Ein Centner Fischguano mit ca. 10 p. c. Stickstoff und 12 p. c. Phosphorsäure (Importeur E. Meinert in Leipzig) kostet ungefähr 15 Mark. 1 Ctr. Fleischmehl mit ca. 12 p. c. Stickstoff und 0,7 p. c. Phosphorsäure (Importeur J. Meissner in Leipzig) kostet 20 Mrk.

Kleine Mittheilungen.

Kochsalz- und Bromerzeugung in Ohio. Die Kochsalz- und Bromerzeugung ist in dem Ohio-Thale zu einer grossen Ausdehnung gelangt. Das Salz stellt sich, nach der chemischen Analyse, als das reinste unter allen Sorten in Amerika heraus, und da es vollkommen frei von Kalkverbindungen ist, so zeigt es sich ganz besonders zum Gebrauche bei der Milchwirthschaft geeignet. Die Soole wird durch Bohrung von Brunnen erlangt, die 800—1000 Fuss tief durch sehr verschiedene feste Gesteine und gewöhnlich durch zwei Kohlenlager abgesunken sind. Zuerst wird die Soole in eine hölzerne Cysterne gepumpt, um sich zu klären, dann läuft sie in eine eiserne Pfanne u. wird gekocht (gestört), bis sie zur Krystallisation geeignet ist; dann wird sie in hölzerne Laugen-Wannen abgelassen, durch welche Kupferröhren von 3—4 Zoll im Durchmesser der Länge nach gehen, die das Salzwasser zu einer gleichartigen Temperatur erhitzt erhalten (Soggen).

Die Salzkrystalle bilden sich an der Oberfläche und werden dadurch verhindert, sich fest aneinander zu hängen, dass eine kleine Quantität Butter oder Talg beigemischt wird, welches die Krystalle getrennt erhält und nach und nach auf den Boden der Wanne fallen lässt, wo sie sich vereinigen. Es wird durch die Arbeiter auf einer Platte ausgebreitet, wo man es etwa 12 Stdn. trocknen lässt; hiernach wird es in Fässer gepackt und gewogen. Das Salz enthält nach der Analyse Chlornatrium 97,5, Feuchtigkeit 2, fremde Bestandtheile 0,5. Kohle wird unmittelbar in der Nachbarschaft des Salzes gefunden, wie auch natürliches Gas. Am Kanawha-Flusse, wo auch Salz erzeugt wird, entsteigt das Gas der Erde in ausreichenden Quantitäten, um das Salzwasser zu verdampfen. Aus der Mutterlauge der Salzwerke wird Brom gewonnen, welches einen ausgezeichneten Handelsartikel bildet, indem es zu einer Zeit für 9 Dollars pro Pfund verkauft wurde. Es giebt an dieser Stelle 6 Fabriken, und wenn sie alle in Thätigkeit sind, beherrschen sie den Preis des fremden Marktes. Indess hat Brom, wie alle anderen Handelsartikel, an dem Sinken der Preise Theil genommen und ist jetzt bis auf 34 Cents pro Pfund heruntergegangen. Die erweiterte Nachfrake nach diesem Artikel für medicinische Zwecke, für chemische Färbereien und für's Photographiren hat denselben zur Quelle eines ausserordentlichen Gewinnes gemacht. Grosse Quantitäten werden jährlich exportirt. Man beabsichtigt auch Soda zu erzeugen und errichtet jetzt eine Fabrik. (Engin. and Min. J. **21**; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 353.)

Technische Notizen.

Ueber das Blutalbumin und dessen Anwendung im Zeugdrucke, von C. Starz. Das Albumin, aus dem Serum des Blutes, ersetzt für nicht ganz helle Farben das Eieralbumin nicht nur gänzlich, sondern es übertrifft das letztere noch durch seine grössere Kraft; die Gewerbe, welche es verwenden, sind unabhängig von den Schwankungen des Preises, der zur Winterszeit immer durch den hohen Preis der Eier eine nicht unbedeutende Steigerung erfährt.

Das Blutalbumin hat wie das Eieralbumin die Eigenschaft, bei einer Temperatur von 70—80° zu coaguliren, d. h. sich zusammenzuziehen und zu einer unlöslichen Masse zu werden; es theilt diese Eigenschaft mit ähnlichen Producten, wie Caseïn, Glutin etc., doch kommt keines der letzteren an Stärke und Kraft in der Coagulirung dem Albumin gleich. Diese Eigenschaft ist es auch, welche die Anwendung desselben begründet, und zwar hauptsächlich in den Druckfabriken zum Druck der Mineralfarben, als Ultramarin, Guignet-Grün, Chromorange, Zinkgelb, Mennige, Chromgelb etc., dann von Erdfarben, wie Sienna u. dgl., sowie ferner von Lackfarben aus Hölzern und Cochenille, und endlich von Kienruss auf alle Arten von Woll-, Baumwoll- und Seidenstoffe und Papier. Indem

man nämlich dem aufgelösten Albumin andere Stoffe oder Farben beimengt, und die mit dem Gemenge bedruckten Stücke einer Temperatur durch heissen Dampf bis zu 80° aussetzt, coagulirt das Albumin; sich selbst dadurch auf das Gewebe oder Papier bindend, befestigt es zugleich die mit ihm vereint aufgetragene Farbe. Die Auflösung des Albumins erfolgt, indem man 500 Grm. desselben in 1 Kilo laues Wasser giebt und von Zeit zu Zeit umrührt; am geeignetsten ist Regen- oder filtrirtes Flusswasser, kalkhaltiges Wasser aber ist zu vermeiden. Ergeben sich kleine Rückstände, so bringt man dieselben auf graduirte Siebe und mit dem Gröbsten anfangend, lässt man sie unter Zusatz von Wasser diese Siebe passiren und benutzt das erhaltene Waschwasser zu einer neuen Auflösung. Auf diese Art werden alle Albumintheile rein ausgezogen. Wenn im Winter bei niedriger Temperatur die Auflösung teigartig wird, so braucht man sie nur einige Stunden im Wasserbade von 30 bis 40° zu halten, was sie wieder flüssig macht. Um die Auflösung im Sommer länger aufbewahren zu können, bereitet man eine Mischung von Salmiak und Terpentinöl zu gleichen Theilen, welchen auf dem Wasserbade nach ungefähr viertelstündigem Kochen das gleiche Gewichtsquantum Seife zugesetzt wird; indem man von dieser Composition auf ca. 12 Lit aufgelöstes Albumin 500 Grm. zusetzt, erhält man dasselbe ca. 8 Tage. Man mischt die auf das feinste pulverisirte Farbe dem Albumin dann bei, bis zu jener Nuance, welche man darstellen will, und lässt zu grösserer Vorsicht die Mischung vor dem Drucke ein Sieb passiren. Die gelbliche Farbe des Blutalbumins ist für die hellsten Töne des Ultramarins aus dem Grunde ein Hinderniss der Anwendung, weil das Blau etwas durch die Mischung alterirt wird; man hat indessen gefunden, dass, wenn man die bedruckten Stücke auf einem hellen Trockenboden durch einige Tage aufhängt, diese lichten Farben ebenso gut gelingen wie die dunkleren Nuancen. Dichte Gewebe und Handdruck erfordern weniger, leichte Gewebe und Maschinendruck in der Regel aber mehr Albumin. Bei Rouleauxdruck aber muss man Sorge tragen, wenig Farbe auf einmal in der Druckrinne oder Bassine zu geben, öfter frische Farbe nachfüllen und durch die ganze Rinne vertheilen; die Nuance bleibt dadurch egaler, die Farbe wird nicht so leicht matt und der bei anderen Bindemitteln herrschende Uebelstand, dass sie in knotiger Masse die Rouleaux verkleben, wird nicht eintreten. Beim Handdruck ist die Farbe mit Blutalbumin fetter, wird von den Modeln besser angenommen und giebt einen reinen Druck ohne Flecken. Im Allgemeinen ist der Druck mit Blutalbumin viel echter als mit Eieralbumin, dessen Stärke man in ganz reinem Zustande auf nur zwei Drittel der Leistung des Blutalbumins annehmen kann. Ultramarinblaue helle Nuancen erzeugt man besser mit Eieralbumin unter Zusatz von Gummilösung. Für dunkle Nuancen kann man wesentlich an Farbstoff sparen, wenn man das Ultramarin mit etwas säurefreiem Olivenöle oder Glycerin sorgsam verreibt. Die Gummilösung muss frisch bereitet werden, saure Gummilösung ruinirt die Farbe vollständig. Je mehr Gummilösung man dem Eier-, resp. Blutalbumin zusetzt, desto billiger aber auch desto schwächer wird der Farbstoff auf dem Gewebe befestigt

Was das Fixiren sowohl der Ultramarin- als der Chromfarben anbetrifft, so muss dasselbe sich auf das Nothwendige beschränken, möglichst kurze Zeit dauern und mit möglichstem Zutritte reiner Luft ausgeführt werden. Dem Dämpfen lässt man, namentlich im Sommer, zweckmässig ein Aussetzen an einem kühlen und luftigen Orte vorausgehen. Manche Fabriken fixiren die Ultramarinfarbe blos mittels Passage durch siedend heisses Wasser. Dieses Mittel giebt allerdings reinere, dagegen aber auch minder gesättigte Farben als wenn man dämpft. Wahrscheinlich wenden diese Fabriken blos Albumin an, um nicht zu viel an Intentität zu verlieren. Durch das Fixiren im heissen Wasser vermeidet man auch den Uebelstand, welchen ein grosser Gehalt an Albumin in der Farbe bei Hellblau veranlasst; die oberste Schicht der so fixirten Farbe besteht nämlich grösstentheils aus Farbstoff und nicht aus Albumin, was die Farbe reiner erscheinen lässt, da eine Schicht von Albumin, wie dünn sie auch sein mag, immer eine gelbliche Farbe hat.

Der Zusatz von Oel zum Ultramarin ist sehr nützlich. Dieses erlangt dadurch eine salbenartige Beschaffenheit und geringere Härte und erleidet andererseits eine Veränderung der Farbe, wie es gewöhnlich bei trocknen Farben der Fall ist, wenn man sie mit Oel anreibt. Es ist thatsächlich schwer, mit Ultramarin dunkle Farben zu erzielen, ohne einen Ueberschuss davon anzuwenden, was den Walzen sehr schädlich ist, indem diese dadurch geritzt werden. Wenn man dagegen die Farbe mit Oel bereitet, gelangt man zu einem sehr günstigen Resultate, indem man mit derselben Menge von Ultramarin einen um 10 bis 15 p. c. intensiveren Farbenton erhält und andererseits die Gravirung der Walze schont. Etwa 250 Grm. Ultramarin verreibt man für dunkle Nuancen mit $^1/_{20}$ Lit. reinstem Olivenöle oder noch besser mit Glycerin zu einem homogenen Teige und fügt etwa $^3/_4$ Lit. Albuminlösung oder Albumin-Gummilösung zu. Es ist zu rathen, das in Oel oder Wasser eingerührte Ultramarin durch ein feines Drahtsieb gehen zu lassen. Zu grosser Oelzusatz ist zu vermeiden. (Must.-Ztg. **35**. 331.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzi

№ 50. **Chemisches** 13. December 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Eigenschaften des salzarmen Albumins, von Dr. Hermann Haas, Assist. der I. medic. Klinik in Prag. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Pfaundler, Ueber das *Wesen des weichen oder halbflüssigen Aggregatzustandes;* über *Regelation und Rekrystallisation.* (Wien. Sitzungsber. **73.** 249; C.-Bl. 1876. 225.)

Subic, *Manometer-Hygrometer.* (Wien. Sitzungsber. **73.** 531; C.-Bl. 1876. 353.)

F. A. Flückiger, *Osterferien in Ligurien.* Vf. giebt eine anziehende Beschreibung von der Vegetation der Riviera. (N. Rep. Pharm. **25.** 449.)

D. Mendelejeff und **V. Hemilian,** Ueber die *Zusammendrückbarkeit der Gase* bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1341.)

v. Obermayer, Ueber die *Abhängigkeit des Coëfficienten der inneren Reibung der Gase von der Temperatur.* (Wien. Sitzungsber. **73.** 433; C.-Bl. 1876. 337.)

Loschmidt, Ueber den Zustand des *Wärmegleichgewichtes eines Systemes von Körpern* mit Rücksicht auf die Schwerkraft. (Wien. Sitzungsber. **73.** 128. 366; C.-Bl. 1876. 161.)

Exner, Ueber den *Einfluss der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen des Tellurs.* (Wien. Sitzungsber. **73.** 285; C.-Bl. 1876. 322.)

F. Kohlrausch, Das *elektrische Leitungsvermögen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, der Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Wein- und Essigsäure in wässerigen Lösungen.* (Pogg. Ann. **159.** 233.)

E. Fleischer, Ueber *graduirte Aräometer* nach spec. Gew. (Densimeter), als rationeller Ersatz der allgemeinen Aräometer nach Beaumé, Beck, Cartier u. A. (Pol. J. **222.** 159.)

Hobson's Pyrometer zur *Bestimmung der Temperatur des heissen Gebläsewindes.* (Engineer. 1876. 484; Pol. J. **222.** 46.)

C. Engler, Eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen *Apparate bei Dampfdichtebestimmungen im Naphtalindampfe.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1419.)

2. Allgemeine Chemie.

S. Bogusky, Ueber die *Geschwindigkeit chemischer Reactionen.* Eine ganze Reihe von Experimenten, welche mit kararischem Marmor und verschieden concentrirter Salzsäure vollführt wurden, führt zu dem Schlusse, dass die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwickelung proportional der Concentration der Säure ist. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1442.)

E. Bourgoin, Berichtigung bezüglich seiner Arbeit über die *Atomentheorie* gegen die letzte Bemerkung von Le Bel S. 593. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 245.)

K. Heumann, Beiträge zur *Theorie leuchtender Flammen.* Vgl. S. 593. Diese Abhandlung bezieht sich namentlich auf die Wirkung der Wärmeentziehung und Wärmezufuhr auf leuchtende Flammen. Vf. gelangt zu folgendem Ergebnisse. Während ein in oder an eine leuchtende Flamme gebrachter kalter Gegenstand durch seine wärmeentziehende Wirkung in seiner unmittelbaren Nähe den Verbrennungsprocess sistirt, hebt er in weit grösserem Umkreise die Lichtentwickelung auf. Im Allgemeinen können kohlehaltige Leuchtstoffe mit oder ohne Kohleausscheidung, d. h. leuchtend oder nichtleuchtend (blau) verbrennen,

je nachdem die Temperatur der Flamme eine für das betreffende Material genügende Höhe erreicht, oder nicht. Brennstoffe, welche durch indifferente Gase verdünnt sind, erfordern eine höhere Temperatur, um jene Zersetzung zu erleiden, als dies sonst der Fall sein würde. Die Berussung eines Gegenstandes bei Berührung mit einer leuchtenden Flamme ist keine Folge der Abkühlung, da im Gegentheile Temperaturerniedrigung der Flamme die Kohlenstoffabscheidung nicht steigert, sondern vermindert oder aufhebt. Auch an glühende Flächen setzt sich Russ an, brennt aber bei Luftzutritt rasch weg. Da die Luft nie ganz abgehalten werden kann, so wird an glühender Fläche die Ansammlung von Russ stets geringer sein, als an kalter. Die Fläche, an welche sich der Russ anheftet, wirkt nur ähnlich einer Schanze, welche die abgeschossenen Kugeln auffängt. Gasbrenner aus einem die Wärme gut leitenden Materiale (Eisen) verhindern die Lichtentwickelung im untersten Theile der Flamme in höherem Grade, als Speckstein brenner; der Unterschied in der Lichtstärke (sonst wohl unbedeutend) ist deutlich zu beobachten, sobald der Brenner auf künstliche Weise kalt erhalten wird. Der Brennerkopf und das eintretende kalte Gas entziehen der Flamme, besonders an ihrem unteren Theile, viel Wärme und sind die Ursache, dass der Leuchtmantel erst in ziemlicher Höhe über dem Brenner beginnt. Erhitzt man letzteren zum Glühen und damit auch den Gasstrom, so steigert sich bei gleichem Gasverbrauche die Lichtstärke der Flamme bedeutend und zwar um so mehr, je geringer der Gasconsum ist. Die dabei etwa eintretende Aenderung der chemischen Constitution des Leuchtgases ist ohne wesentlichen Einfluss, da der wieder abgekühlte Gasstrom keine Lichtvermehrung erkennen lässt. Die durch Erhitzen der Brennerröhre zugeführte Wärme wirkt in doppelter Weise; sie vermehrt die Lichtintensität des Leuchtmantels und vergrössert ihn bedeutend nach unten zu; der Kohlenstoff wird also nicht allein früher in der Flamme ausgeschieden, sondern gelangt auch zum stärkeren Glühen. Das Auge unterscheidet beide Wirkungen, das Photometer giebt nur den Totaleffect.

Zur Beurtheilung einer Flamme ist es sehr wesentlich, ausser der Lichtstärke der ganzen Flamme, dem „Leuchteffecte", auch diejenige Lichtmenge zu kennen, welche ein elementares Theilchen des leuchtenden Flammenmantels aussendet und die mit „Lichtintensität" zu bezeichnen wäre. Für praktische Zwecke (Vergleichung verschiedener Lichtquellen etc.) wird man daher ausser dem genannten Leuchteffecte der Flamme noch diejenige Lichtmenge photometrisch bestimmen, welche im Maximum durch die kleine aber genau gemessene Oeffnung eines zwischen Flamme und Photometer eingeschalteten Schirmes hindurchgeht. Die hier erhaltenen Zahlen können als annähernde Werthe für die relative „Lichtintensität" der hellsten Flammenzonen betrachtet werden. (Ann. Chem. **183**. 139.)

4. Organische Chemie.

W. Alexejeff, Ueber die *Löslichkeit von Amylalkohol, Butylalkohol und Essigäther in Wasser.* Vf. fand, dass diese Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Der Grund dieser Erscheinung beruht nach der Ansicht des Vfs. auf der Eigenschaft dieser Flüssigkeiten unbeständige Hydrate zu bilden. *Phenol*, dessen Hydrate beständig sind, wird mit zunehmender Temperatur in grösseren Quantitäten vom Wasser aufgenommen. Die Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol, Aether, Butylalkohol und Essigäther nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu. Dies weist nach der Meinung des Vfs darauf hin, dass die Lösungen von Wasser in besagten Substanzen entweder keine Hydrate enthalten, oder dass letztere unter diesen Bedingungen beständig sind. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1442.)

Volker, Ueber die *Darstellung des zweiten secundären normalen Hexylalkoholes, des Aethylpropylcarbinols,* aus seinem Keton. (Wien. Sitzungsber. **73**. 335; C.-Bl. 1876. 354.)

L. Balbiano, Ueber die *Einwirkung von Natriumhydrat auf Gährungsamylalkohol.* Vf. hat aus Gährungsamylalkohol die darin enthaltene optisch inactive Modification rein dargestellt und dieselbe identisch befunden mit Amylalkohol, welcher aus Gährungsbutylalkohol durch Umwandlung in Cyanbutyl, Valeriansäure, Valeraldehyd und Amylalkohol dargestellt worden war. Die beiderseits erhaltenen Bariumsulphamylate enthalten $2\,H_2O$ u. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° —9,7 Thle. des Salzes. Der inactive Alkohol selbst löst sich bei 13—14° in etwa 50 Thln. Wasser und diese Lösung trübt sich bei 50° milchig. Für sich oder nach Zusatz von 3 p. c. Wasser bis auf 250° erhitzt bleibt der Alkohol inactiv, sowie andererseits activer Alkohol unter diesen Verhältnissen sein Drehungsvermögen nicht verändert. Für den Alkohol und einige seiner inactiven Derivate wurden noch die folgenden Constanten gefunden:

	Dichte bei 0°	Siedep (corr.)
Amylalkohol	0,8238	131,4° bei 747 Mmtr.
Amylchlorür	0,8928	98,9° bei 734 „
Amylbromür	1,2358	120,4° bei 745 „
Amylacetat	0,8838	138,6° bei 744 „
Amylvalerat	0,8709	190,3° bei 748 „

Das Amyvalerat war direct durch Oxydation des Alkoholes dargestellt und die aus dem Valerat durch Verseifung abgeschiedene inactive Valeriansäure hatte den Siedep. 174,1° bei 724 Mmtr. Das ursprünglich angewandte Bariumsulphamylat war bis zu 20 Malen umkrystallisirt worden. (Gazz. Chim. **6**. 229; Ber. Chem. Ges. **9**. 1437.)

A. Fitz, Ueber die *Gährung des Glycerins*. Nachdem schon früher durch Andere (Redtenbacher, Berthelot, Pasteur) einige, wenn auch unsichere Angaben hierüber gemacht worden sind, fand Vf. durch Versuche, dass das Glycerin sich bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk bei 40° C. durch einen Schizomyceten in Gährung versetzen lässt. Die Hauptproducte der Gährung sind ausser Kohlensäure und Wasserstoff Normalbutylakohol und Normalbuttersäure. Nebenbei entstehen in ganz kleiner Menge Aethylalkohol u. eine höhere Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1348.)

W. Markownikoff, Ueber *isomere Pyroweinsäuren, normale Oxypyroweinsäure und die Isomerien unter den Pyrocitronensäuren*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1439; C.-Bl. 1876. 692.)

Sabanejeff, Einwirkung von *Bromwasserstoff auf Aconitsäure*. Hierdurch erhielt Vf. die Verbindung $C_6H_6O_6HBr$ und ist jetzt mit der Untersuchung der Säure, welche er aus dieser Substanz mittels Silberoxydes hergestellt hat, beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1442.)

W. Ramsay, Ueber *Pikolin* und dessen Derivate. (Philos. Magaz. [5] **2**. 269)

Cech, Das *Chloralcyanidcyanat* und die *Amide des Chlorals*. (Wien. Sitzungsber. **73**. 267; C.-Bl. 1876. 341.)

Tawildarow, Ueber *Butyron*. Bei der Destillation des buttersauren Kalkes (Siedep. der Butters. 163—165°) wurde beinahe ausschliesslich Butyron (143—145°) und nur sehr wenig niedriger (von 85° an) und höher siedende Producte erhalten. Unter dem Einflusse von PCl_5 liefert das Butyron $C_7H_{14}Cl_2$ (Siedep. 181°) und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep. 141°), während P_2O_5 es in eine Flüssigkeit von nicht constantem Siedep. verwandelt. Die zwischen 200 bis 250° aufgefangene Portion hat die Zusammensetzung C_7H_{12} und besteht wahrscheinlich aus Polymeren. Die Condensationsexperimente mit Butyron werden fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1442.)

S. Gabriel, *Jodirte und bromirte Azoverbindungen des Benzols*. 1. *Derivate des Metabromnitrobenzols:* Azoxydibrombenzol(meta), Hydrazodibrombenzol(meta) und Azodibrombenzol(meta), Dibrombenzidin(meta). — 2. *Derivate des Parajodnitrobenzols*: Azoxydijodbenzol(para), Hydrazodijodbenzol(para), Azodijodbenzol(para). — 3. *Derivate des Metajodnitrobenzols*: Azoxydijodbenzol(meta), Hydrazodijodbenzol(meta), Azodijodbenzol(meta). (Ber. Chem. Ges. **9**. 1405.)

Ad. Baeyer, Ueber die *Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen*. 1. Abhandl. Ausführlicher Bericht über die seit dem J. 1871 von dem Vf. in Gemeinschaft mit verschiedenen anderen Chemikern ausgeführten Versuche. I. das *Fluoresceïn*. Darstellung, Eigenschaften, Salze, Constitution; Diacetyl-, Dibenzoyl-, Monoäthyl-, Diäthylfluoresceïn, Chlorid desselben; Monoresorcinphtaleïn, Reduction des Fluoresceïns; Substitutionsproducte des Fluoresceïns: Nitro-, Brom-, Acetyl-, Aethyl-, Methylfluoresceïn. — II. *Orcinphtaleïn* von Emil Fischer: Diacetyl, Monacetyl-, Tetrabrom-, Pentabromorcinphtaleïn. (Ann. Chem. **183**. 1; vergl. die früheren Veröffentlichungen von Baeyer u. Fischer.)

E. Hepp und **G. Spiess**, Ueber einige *Aldehydverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1424.)

C. Engler und **Janecke**, Beiträge zur *Bereitungsweise des Indols*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1411.)

C. Engler und **Janecke**, Einiges über die *Eigenschaften des Indols*, insbesondere die *Ueberführung desselben in Indigblau*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1414.)

A. Emmerling und **C. Engler**, Zur *Synthese des Indigblaues*. Die Vff. geben zu, dass die von ihnen früher beschriebene Darstellungsweise, deren Brauchbarkeit Wichelhaus (S. 647) in Abrede stellt, ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Auch ist es ihnen nicht gelungen, die Bedingungen genau festzustellen, durch deren Vorhandensein sie das Indigblau erhalten haben. In Folge dieser ganz besonderen Schwierigkeiten haben sie es in letzter Zeit aufgegeben, nach dieser Methode weiter zu arbeiten und hielten es für wichtiger, zunächst neue Grundlagen für die Synthese des Indigblaues zu gewinnen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1422.)

R. Anschütz und **G. Schultz**, Ueber *Nitrophenanthrenchinon*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1404.)

W. Zorn, Bemerkung über *Cinchonin* und verwandte Substanzen gegen O. Hesse, C.-Bl. 1874. 808. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 279.)

S. M. Jörgensen, Ueber den sogen. *Herapathit und ähnliche Acidperjodide*. Forts. u. Schluss der früheren Mittheilungen des Vfs. über die Superjodide der Alkaloide, über welche 1871. 362 und 665 ausführlich berichtet worden ist. Die vorliegende Mittheilung besteht zunächst aus einer historischen Einleitung, woran sich als zweiter Theil eine Beschreibung der analytischen Methode anschliesst; der dritte Theil enthält Eingehendes über die *Sulphatperjodide*:

a. *Chininverbindungen*:

1. Herapathit, $4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3SH_2O_4, 2HJ, J_4, xH_2O$,
2tes Chininperjodidsulphat, $8C_{20}H_{24}N_2O_2, 6SH_2O_4, 4HJ, J_{10}$,
3tes Chininperjodidsulphat, $4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3SH_2O_4, 2HJ, J_6, 2H_2O$,
4tes Chininperjodideulphat, $8C_{20}H_{24}N_2O_2, 6SH_2O_4, 4HJ, J_{14}, 4H_2O$,
5tes Chininperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_3$,
6tes Chininperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_4$,
7tes Chininperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4, 2HJ, J_5$.

Ausser diesen zwei Reihen Chininperjodidsulphaten $4Ch, 3SH_2O_4, 2HJ, Jn$ und $2Ch, SH_2O_4, 2HJ, Jn$ scheint noch eine dritte zu existiren, nämlich $3Ch, 2SH_2O_4, 2HJ, Jn$.

b. *Methylchininverbindungen*:

1tes Methylchininperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J, SH_2O_4, J_4$,
2tes Methylchininperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J, SH_2O_4, J_6$,
3tes Methylchininperjodidsulphat, $4C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J, 2SH_2O_4, J_{14}$,
4tes Methylchininperjodidsulphat, $4C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J, 2SH_2O_4, J_{18}$.

c. *Chininmethylchininverbindung*. Diese ist eine Verbindung von Herapathit und dem 1. Methylchininperjodidsulphat zu gleichen Molekülen mit $2H_2O$. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14**. 213.)

Brugnateli und **Zenoni**, Ueber ein *Alkaloid aus dem verschimmelten Maismehle*. Die Vff. haben mittels des Stas-Otto'schen Verfahrens daraus eine alkaloidartige Substanz abgeschieden. Das Alkaloid ist eine weisse, leicht veränderliche, nicht krystallinische Substanz, unlöslich in Wasser, leicht und mit alkalischer Reaction löslich in Alkohol und Aether. Besonders bemerkenswerth ist, dass die schwefels. Lösung auf Zusatz von oxydirenden Agentien eine blauviolette Färbung entstehen lässt, welche der entsprechenden Reaction des Strychnins täuschend ähnlich ist. Die Reaction gelingt auch mit Schwefelsäure, welche Spuren von Oxyden des Stickstoffes enthält. (Gazz. chim. **6**. 240; Ber. Chem Ges. **9**. 1437.)

Wileschinsky, Ueber *krystallinisches Betulin*. Dieses erhielt Vf. durch wiederholtes Behandeln des rohen (aus der Birkenrinde durch Alkohol extrahirten) Betulins mit Chloroform und durch Krystallisation desselben aus Alkohol. Es schmilzt bei 247° und hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O$. Eine andere Reindarstellung beruht auf der Behandlung der rohen alkoholischen Lösung mit weingeistigem Kali, wodurch die nichtkrystallinischen Harze verseift werden, während das Betulin unangegriffen bleibt. Bei der trocknen Destillation des Betulins wird eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, $C_{10}H_{16}$, erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1442.)

G. Bizio, Ueber die *reducirende Wirkung des Leimes*. Eine alkalische Leimlösung scheidet in der Kälte aus Quecksilberlösung, sowie aus frisch gefälltem Quecksilberoxyde allmälig, in der Wärme rasch metallisches Quecksilber ab. Lässt man den aus nur wässeriger Leimlösung durch Sublimat erhaltenen gelatinösen Niederschlag allmälig austrocknen, so trübt er sich durch Abscheidung von Kalomel. Die Sublimatfällung ist in viel Wasser löslich und aus der Lösung kann durch Dialyse aller Sublimat abgeschieden werden. (Gazz. Chim. **6**. 255; Ber. Chem. Ges. **9**. 1438.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Cech, Ueber eine *färbende Eigenschaft der Viridinsäure*. (Wien. Sitzungsber. **73**. 81; C.-Bl. 1876. 310.)

R. Fassbender, Notiz über den *Schillerstoff von Atropa Belladonna*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1357.)

A. Fitz, Ueber *alkoholische Gährung*. Das Ergebniss dieser Versuche mit Mucor racemosus und Mucor Mucedo gegen Milchzucker, Invertzucker, Inulin und Lävulose ist folgendes: Muc. racem. wächst in einer Lösung von Milchzucker, vermag ihn aber nicht in Gährung zu versetzen. Der invertirte Milchzucker vergährt leicht. Der Pilz vermag den Milchzucker nicht zu invertiren. Inulin wird von M. racem. nicht in Gährung versetzt, dagegen die daraus bereitete Lävulose. Der Alkoholgehalt erreicht für M. racem. bei 25—30° nach 6 Wochen 2,5 Gewichtsproc., für M. Mucedo bei 30°C. nach 7 Wochen 0,8 Gewichtsproc. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1352.)

E. Peligot, Ueber die *Einwirkung der Borsäure und der Borate auf die Gewächse*. Die neueren Untersuchungen von Dumas über die Alkoholgährung haben die antiseptischen Eigenschaften des Borax dargethan. Vf. wurde hierdurch veranlasst, die Wirkungen zu untersuchen, welche dieser Körper auf die Lebensfunctionen der Pflanzen ausübt. Schon die ersten Resultate sind so glatt, dass er sich veranlasst fühlt, dieselben in der vorliegenden Note mitzutheilen. In 12 Gefässen aus porösem Thon von 5—6 Lit. Inhalt wurden je vier Bohnen gesteckt und nach Ablauf eines Monates (am 3. Sept.) war die Vegetation in allen gleichmässig und kräftig, und die Pflanzen wurden mit der gleichen Menge Wasser, welches verschiedene Salze gelöst enthielt, begossen; da es während dieser Zeit stark regnete, so

wurde das Begiessen nur ein Mal ausgeführt u. zwar mit 1 Lit. Wasser, in welchem 2 Grm. der betreffenden Salze gelöst waren. Unter diesen letzteren befanden sich auch borsaures Natron, bors. Kali und Borsäure. Die Wirkung derselben trat bald hervor: die Blätter dieser drei Töpfe wurden nach einigen Tagen gelb, während die der anderen dunkelgrün blieben. Letztere waren mit phosphors. und oxals. Ammoniak, Salpeter, salpetersaurem Natron, salpeters. Kalk, einige auch mit gewöhnlichem Wasser begossen worden u. hatten ihre weiteren Vegetationsphasen ganz normal durchgemacht, während die ersteren drei absterben. — Da man a priori nicht wohl zu der Annahme berechtigt ist, dass eine für Pflanzen so nachtheilige Substanz für Thiere völlig unschädlich sei, so sollte man sich fragen, ob die Anwendung des Borax zur Fleischconservation nicht zu verwerfen sein dürfte. (C. r. **83.** 686.)

A. Moriggia, Ueber die *natürliche Giftigkeit menschlicher Leichname.* Vf. hat die Versuche über diesen Gegenstand (vgl. S. 295) nun beschlossen und giebt eine Zusammenstellung der Resultate. Es hat sich gezeigt, dass die giftige alkaloidartige Substanz bei mehrmaliger Wiederholung des mit der Stas-Otto'schen Methode verbundenen Reinigungsverfahrens derart verändert wird, dass sie mit den ferneren Auszügen nicht wieder erscheint. Bei geeigneter Vorsicht behält aber das genannte Verfahren seine Beweiskraft völlig bei. (Gazz. Chim. **6.** 319; Ber. Chem. Ges. **9.** 1438.)

L. Liebermann, Ueber *Choletelin* und *Hydrobilirubin.* (Arch. Phys. **11.** 181; Ztschr. anal. Chem. **15.** 356.)

D. Pecile, *Guanin im Schweineharne.* Vf. beschreibt einen Fall, bei welchem er im Harne eines zu physiologischen Zwecken nur mit Kleie ernährten kranken Schweines neben Xanthin auch Guanin fand. (Ann. Chem. **183.** 141.)

Burkart, *Cotorinde* und *Cotoin.* Versuche über die medicinische Wirkung derselben. (N. Rep. Pharm. **25.** 520.)

M. Beer, Ueber einige *Trinkwässer Königsbergs.* (Arch. Pharm. [3] **9.** 318.)

F. Th. Jordan, *Ava* oder *Kava-Kava.* (Pharm. Ztschr. f. Russl. **15.** 609.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Hilger, Analyse eines *Fahlerzes.* (N. Rep. Pharm. **25.** 569.)

F. A. Genth, Ueber *Phittacinit*, ein neues wasserhaltiges Vanadat von Blei u. Kupfer. Die Zusammensetzung dieses Minerales entspricht der Formel:

$$3(3PbO,V_2O_5) + 3(CuO,V_2O_5) + 6(CuO,H_2O) + 12H_2O.$$

(Sill. Amer. J. [3] **12.** 35.)

B. Zsigmondy, Die *artesische Springquelle* in Rank-Herlány in Ungarn. (B.- u. H.-Z. **35.** 293.)

M. Buchner, *Analyse des Tempelbrunnens* in Sauerbrunn bei Rohitsch in Südsteiermark. Diese Quelle entspringt aus dichtem Kalksteine; das Wasser ist völlig klar und entwickelt reichlich Gasblasen. Bei längerem Stehen in gut verschlossenen Gefässen setzt sich nur eine geringe Menge eines bräunlichen Niederschlages ab. Die Temperatur der Quelle betrug am 8. October 1875 (bei einer Lufttemperatur von 12° R.) 8,4° R., am 9. Oct. (bei 14° Lufttemp.) 9,1° R. Die Analyse ergab in 10,000 Thln. Wasser:

Kaliumsulphat	0,3616	Magnesiumcarbonat	22,5422
Natriumsulphat	19,6068	Ferrocarbonat	0,0486
Natriumnitrat	0,1187	Thonerdephosphat	0,0095
Natriumchlorid	1,6950	Kieselsäure	0,3307
Natriumjodid	0,0013	Halbgebund. Kohlensäure	18,1593
Natriumcarbonat	7,6777	Freie Kohlensäure	24,4907
Calciumphosphat	0,0092	Summe aller wägbaren Bestandtheile	102,2355
Calciumcarbonat	7,1842		

Vf. führt zur Vergleichung eine von Schrötter im Jahre 1837 ausgeführte Analyse mit an, deren Angaben für kohlensauren Kalk und Magnesia beträchtlich abweichen. (Wiener Sitzungsber. **73.** 221.)

7. Analytische Chemie.

Huber's *Reagens auf freie Mineralsäuren.* Dasselbe besteht aus einer Mischung einer Lösung des Ammonmolybdänats mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes (Kaliumferrocyanid). Setzt man von dieser klaren, gelblichen Flüssigkeit zu einer farblosen, wässrigen Flüssigkeit, welche für sich oder neben Salzen der Alkalien und Erden nur eine geringe Spur freier Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefligsäure, Phosphorigsäure) enthält, so tritt sofort eine röthlich gelbe, bei grösseren Spuren Säuren eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung, resp. Trübung

ein, welche aber durch den geringsten Ueberschuss Alkali wiederum verschwindet. Borsäure und Arsenigsäure geben keine Reaction. Das Huber'sche Reagens dürfte sich als Indicator in der Acidimetrie und Alkalimetrie verwerthen lassen. (Pharm. Centralhalle 17. 346.)

Al. Classen, Zur *Bestimmung der Kohlensäure.* Modification des Fresenius'schen Apparates. (Ztschr. anal. Chem. 15. 288.)

F. Wrightson, Beiträge zur *quantitativen Bestimmung der Metalle auf elektrolytischem Wege*: Kupfer, Nickel, Antimon, Cadmium, Zink, Kobalt. (Ztschr. anal. Chem. 15. 297.)

C. Stöckmann, Ueber das *Aufschliessen von Silicaten.* Verf. bespricht namentlich das Verfahren, um den harten Kuchen, der nach dem Erkalten des durch kohlensaures Kali-Natron aufgeschlossenen Silicates meist fest am Tiegel haftet, sicher und leicht herauszubringen, ohne den Tiegel durch Drücken oder Klopfen und dergl. zu beschädigen. Man soll den Kuchen, nachdem er gehörig lange in der Schmelzhitze erhalten worden ist, vollständig erkalten lassen, dann den Tiegel nochmals von unten her so lange erwärmen, bis der oberste Rand des Kuchens zu schmelzen beginnt. Hierauf lässt man abermals erkalten, bedeckt den Kuchen mittels der Spritzflasche mit etwas destillirtem Wasser und erwärmt den Tiegel zum dritten Male, aber nur kurze Zeit, durch Unterhalten der Flamme. Jetzt löst sich der Kuchen sofort los und kann durch Drücken mit einem Glasstabe im Tiegel umgeworfen und herausgeschüttet werden. Verf. empfiehlt noch, beim Aufschliessen eine kleine Messerspitze voll Salpeter auf die Mischung des gepulverten Silicates mit dem kohlens. Kalinatron zu werfen. Der Tiegel bleibt dadurch im Innern blank, ohne dass derselbe angegriffen wird. (Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 283.)

M. Rosenfeld, *Nachweisung freien Schwefels.* Die zu untersuchende Substanz wird zu einem feinen Pulver zerrieben u. eine geringe Menge davon mit Hülfe eines Stückchens Filtrirpapier an die innere Wandung eines trockenen Trichters gerieben, so dass die Substanz in sehr fein vertheiltem Zustande an derselben haften bleibt. Die so vorbereitete innere Fläche des Trichters bringt man nun mit einer Wasserstofflamme in der Weise in innige Berührung, dass man sie fest über die Ausströmungsöffnung hält und an das horizontale Ausströmungsrohr auflegt. Man lässt nun abwechselnd verschiedene Stellen von der Flamme bestreichen, indem man zuerst den Rand und nach und nach den Grund des Trichters mit derselben in Berührung bringt. An den Stellen, wo nur die geringsten Mengen von Schwefel vorhanden sind, wird die Flamme sehr schön blau gefärbt. Besonders deutlich tritt die Färbung im Dunkeln hervor und wenn die Flamme den Grund des Trichters bestreicht. (Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 294.)

R. Fresenius bemerkt ergänzend, dass er das Verhalten von Selen und Tellur unter gleichen Umständen geprüft habe. Ersteres liefert eine fahlblaue, letzteres eine grünlichblaue Färbung der Wasserstoffflamme. Obgleich die Färbungen lange nicht so intensiv sind, wie bei Schwefel, so eignet sich doch die Reaction nicht gut zur Auffindung des Schwefels neben Selen oder Tellur. — Im Uebrigen glaubt Vf. darauf hinweisen zu müssen, dass auch schon Gust. Merz (1860. 1022) auf die Färbung der Wasserstoffflamme durch Schwefel aufmerksam gemacht hat. (Ztschr. anal. Chem. 15. 295.)

Al. Schmidt, *Untersuchung des Eiereiweiss und des Blutserums durch Dialyse.* Vergl. S. 86. Vorliegende Abhandlung bildet eine Ergänzung und theilweise Berichtigung der früher von Aronstein über das salzfreie Eiereiweiss gemachten Angaben. Das zur Dialyse dienende Papier war gleichfalls von de la Rue bezogen. Vf. bespricht zunächst:

1. Das *Diffusat.* Dasselbe enthielt, wie bereits früher angegeben, kleine Mengen von Eiweiss, einen stickstoffhaltigen organischen Körper, Aschenbestandtheile, und zwar nicht nur lösliche, sondern auch unlösliche. Die salzsaure Lösung der Asche wird durch Zusatz von Ammoniak gefällt, das Filtrat davon enthält aber noch Kalk und giebt bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag; in der Asche ist also mehr Kalk enthalten, als der Phosphorsäure entspricht, selbst bei Bildung von dreibasisch phosphorsaurem Kalke. Die Asche des Blutserum, sowie des dialysirten Eiweiss verhält sich ebenso: die unlösliche Asche wird durch die organischen stickstoffhaltigen Substanzen in Lösung erhalten. — Unterbricht man die Dialyse, nachdem der grösste Theil der löslichen Salze aus der Eiweisslösung ausgetreten ist und sammelt die später erhaltenen Diffusate gesondert, so enthalten diese überwiegend unlösliche Salze nebst organischer stickstoffhaltiger Substanz. Nur der Zusatz von den ersten Antheilen des Diffusates zu der durch die Dialyse gereinigten Eiweisslösung giebt derselben die Fähigkeit wieder, durch Siedehitze zu coaguliren; der Zusatz der späteren Diffusate ist in dieser Beziehung wirkungslos. Es sind also die löslichen Salze, welche die Gerinnung des Eiweisses herbeiführen.

2. Die *fibrinoplastische Substanz.* Während der Dialyse der Eiweisslösung scheidet sich in derselben ein feinpulveriger Niederschlag von fibrinoplastischer Substanz aus. Derselbe ist allerdings schwerer löslich in verdünnter Natronlauge und in Essigsäure, wie der durch Ansäuern des gewässerten Blutserum erhaltene, doch fallen solche Unterschiede bei der leichten Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse nicht sehr ins Gewicht und die Identität dieses Niederschlages mit fibrinoplastischer Substanz wird vor Allem dadurch gesichert,

des Paraglobulin, auf diesem Wege abgeschieden, ergab sich so für 100 C.-C. Serum im Mittel von 8 Untersuchungen zu 0,887 Grm. Auch das Eiereiweiss enthielt Paraglobulin, jedoch viel weniger — im Mittel von 4 Versuchen 0,134 Grm. in 100 C.-C. Eiereiweiss.

3. Das *Serum und Eieralbumin.* 100 C.-C. Blutserum gaben an das Diffusat 0,752 — 0,805 — 0,796 — 0,772 — 0,754 — 0,793 Grm.; 100 C.-C. Eierweiss 0,580 — 0,575 — 0,549 — 0,613 — 0,621 Grm. lösliche Salze ab, Zahlen, die mit älteren Analysen übereinstimmen. Die unlöslichen Salze vollständig aus dem Eiweisse zu entfernen, gelang dem Verf. nicht, doch ist ihre Menge so gering (wenige Milligrm. für 25 C.-C. Serum), dass es mindestens sehr gezwungen erscheint, sie mit der Löslichkeit des Eiweiss in Beziehung zu bringen; viel wahrscheinlicher ist vielmehr, dass das Eiweiss an sich ein in Wasser löslicher Körper ist. Was das Verhalten dieser völlig neutralen von löslichen Salzen ganz freien Eiweisslösungen betrifft, so trüben sie sich allerdings beim Kochen, doch tritt eine Ausscheidung von geronnenem Eiweiss nicht ein, wie man namentlich beim Verdünnen der erhitzten Flüssigkeit bemerkt. Ein minimaler Zusatz von Essigsäure stellt die Gerinnbarkeit wieder her, die Grenze wird aber sehr leicht überschritten, so dass nun die mit Essigsäure versetzte Lösung beim Kochen klar bleibt. Der Zusatz von Kochsalz zu der reinen Eiweisslösung stellt die Eigenschaften des ursprünglichen Eiweiss wieder her. In Betreff des genauen Verhaltens vergleiche das Original. Die oben erwähnte mit Essigsäure versetzte Lösung enthält nach dem Kochen eine caseïnartige Eiweisssubstanz. Dieselbe entsteht auch, wenn man die reine Eiweisslösung mit Alkali versetzt und erhitzt oder längere Zeit stehen lässt. Unterschiede zwischen dieser Säure und Alkalimodification sind nicht wahrnehmbar. — Das Erhitzen ist auch auf die salzfreie Eiweisslösung nicht ohne Einfluss: trocknet man die gekochte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, so ist der Rückstand im Wasser vollkommen unlöslich: er besitzt dabei das Volumen der ursprünglichen Lösung und erscheint als poröse, äusserst leichte Masse, gewissermaassen ein Gerüst der Eiweisslösung. Verf. bezeichnet die Veränderung, welche das Eiweiss beim Kochen in der salzfreien Lösung erfährt, als eine „unendliche Quellung." — Durch Zusatz von Alkohol wird eine ganz ähnliche Modification des Eiweiss bewirkt. — Bemerkenswerth ist noch, dass reines mit 5 Vol. Wasser verdünntes Eiereiweiss mit einigen Metallsalzen (Kupfer, Zink, Quecksilberchlorid etc.) gar keinen Niederschlag giebt, mit anderen nur, wenn ihre Menge sehr gross ist. Sicher gefällt wird sie von Platinchlorid, Salpetersäure, Gerbsäure und Essigsäure + Ferrocyankalium. (Beiträge z. Anat. u. Physiol. 1875; Med. C.-Bl. **14.** 759.)

K. J. Bayer, *Bestimmung von Schafwolle, beziehungsweise Baumwolle in Garnen.* Verf. behandelte solche Garne mehrmals mit einer Mischung von 4 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser, wodurch die Baumwolle gelöst, die Wolle aber nicht angegriffen wird. (Ztschr. anal. Chem. **15.** 295.)

8. Technische Chemie.

P. Weiskopf, Ueber *irisirende Gläser.* Auf der Wiener Ausstellung waren in der ungarischen Abtheilung Krystallgläser ausgestellt, welche durch ihre schöne in Regenbogenfarben schillernde Oberfläche Aufsehen erregten u. von der Glashütte von J. G. Zahn in Zlatno angefertigt waren. Auch in München war solches Glas, zum Theil herrlich mit Gold und Weiss decorirt (Lobmeyer'sches Fabricat) vertreten. Die Gläser fanden vielseitige Beachtung seitens der Fachmänner, und es wurden Versuche und Vermuthungen über die Herstellung derselben veröffentlicht. Am nächsten der Wahrscheinlichkeit dürften die Angaben von R. Simm in Ehrenberg kommen, und da heute, durch Lobmeyer angeregt, das Interesse der Fabrikanten für irisirendes Glas wohl ein lebhafteres sein dürfte, wiederholen wir dessen Angaben. „In den Brennofen des Porcellanmalers (bei Zahn wohl in den Kühltopf) mit dichter Blechmuffel bringt man im Augenblicke, wenn den eingesetzten, zu irisirenden Glas- oder Porcellangegenständen der grösstmöglichste (?) Hitzegrad (Farbenfeuer) gegeben ist, durch eine in der Vorlegetafel befindliche Oeffnung folgende Mischung: 1 Th. kohlensauren Baryt, 1/2 Th. Strontian, 2 Th. Zinnsalz. Die sich entwickelnden und niederschlagenden Dämpfe bringen das Lustre hervor. Strontian giebt Roth, Baryt giebt Blau; Zinnsalz giebt diverse Farben. Welche Farbe nun vorherrschen soll, davon giebt man mehr." Hierzu bemerkt Vf., er glaube vielmehr, dass es das Chlor des Zinnsalzes ist, welches beim Verbrennen der Metallsalze mit diesen leichter flüchtige Chloride giebt und dass das Zinnsalz nicht verschiedene Farben, sondern das ausgesprochene bläulich-weisse Lustre giebt. Uebrigens kann Verf. nach eigenen Versuchen die Richtigkeit dieser Mittheilung bestätigen und fügt nur hinzu, dass man sofort nach dem Eintragen das Muffelfeuer mässigen, wo möglich ganz entfernen muss, wenn man nicht einen matten, weissen Anschlag befürchten will. Er fand diesen Anschlag auch theilweise auf den Zahn'schen Gläsern, und nach diesem Umstande, sowie nach ihm von anderer Seite gemachten Mittheilungen schliesst er, dass das Zahn'sche Verfahren ein ähnliches, wie das von Simm angegebene ist. (Sprechsaal; Ind.-Bl. **13.** 400.)

J. Schnauss, Das *unmittelbare Uebertragen von Federzeichnungen und dergleichen auf Stein* mittels Kohledrucks. Durch die guten Resultate der photographischen, hochgeätzten Zinkdruckplatten, welche sich mittels der Buchdruckpresse ganz wie Typensatz drucken lassen, ist die Photolithographie etwas in den Hintergrund gedrängt worden. Doch verdient sie ihrer im Verhältnisse zu den übrigen heliographischen Druckverfahren leichten Ausführbarkeit wegen, wenn auch auf die Wiedergabe linearer Originalzeichnungen und Drucke beschränkt, nicht in Vergessenheit zu gerathen, sondern für die Praxis zu möglichst vielfacher Anwendung vervollkommnet zu werden.

Man hat zweierlei Methoden der Photolithographie zu unterscheiden: 1. Die directe Präparation des Steines selbst mit der empfindlichen Schicht, theils durch Kaliumdichromat und Gummi oder Albumin, theils durch Asphalt, und 2. die Photolithographie mittels Ueberdrucks von Lichtdruckplatten oder chromirtem Gelatinepapier. Die erste Methode erlaubt allein die allenfallsige Wiedergabe von Halbschatten auf gekörntem Steine, obgleich nie in der Vollkommenheit, wie der Lichtdruck es vermag, hat aber den Nachtheil, für solche Photographen wenigstens, die nicht zugleich Lithographen sind und sich also fremder Hülfe bedienen müssen, dass die Behandlung des Steines meist bei Abschluss des Tageslichtes geschehen muss — auch das erste Einschwärzen — wozu die Localitäten eines lithographischen Etablissements selten geeignet sind. Dagegen erlaubt die Uebertragung des photographischen Bildes vom präparirten Papiere auf den Stein die völlige Herstellung des ersteren bis zum Ueberdrucke, welcher bei Tageslicht erfolgen kann, in der photographischen Dunkelkammer, wobei indessen vorausgesetzt wird, dass die mit Terpentinöl genügend verdünnte Ueberdruckschwärze vom Photographen selbst mittels eines Pinsels auf das Chrombild aufgetragen worden und nicht durch Ueberwalzen und Nässen durch den Lithographen. Leider geht durch das Ueberdrucken manche Feinheit des Originales verloren. Eine directe Herstellung des photographischen Bildes auf den Stein besitzt dagegen den Vorzug, seine Linien besser zu conserviren, der Kohledruck lässt sich, wie schon Window (1872. 155) angiebt, recht vortheilhaft hierzu verwenden, so dass gleichfalls, wie beim Ueberdrucke, die nachfolgende Arbeit des Lithographen in vollem Tageslichte geschehen kann.

Dieses interessante Verfahren möge als ein Nachtrag zu den in dem Schriftchen „Der Kohledruck" von Liesegang angeführten praktischen Verwendungen des Kohledrucks angesehen werden. Es wird hierbei ein Glaspositiv (Diapositiv) auf chromirtem Kohlepapier copirt, nur ganz kurze Zeit, kaum einen ganzen Grad des kleinen Büchsenphotometers mit Chlorsilberpapier. Der Stein wird horizontal gestellt und mit kaltem Wasser übergossen, das in kaltem Wasser aufgeweichte Kohlepapier aufgelegt, mit dem Kautschuklineal angestrichen und eine kurze Zeit angepresst, danach mit warmem Wasser abgeweicht und das Bild auf die gewöhnliche Weise ganz klar entwickelt. Es darf nur ein ganz schwaches Negativ sichtbar sein. Dasselbe wird mit Alaunlösung behandelt, diese wieder gut abgewaschen und der Stein freiwillig, aber vollständig, trocknen gelassen In der heissen Sonne das Bild zu trocknen, ist nicht zu rathen, denn es springt sonst leicht vom Steine ab. Letzteres wird nun dünn mit gewöhnlicher lithographischer Farbe eingewalzt und eine Zeitlang hingestellt, um der fetten Farbe Zeit zu geben, überall da auf dem Steine fest zu haften, wo das Gelatine- resp. Kohlebild sich nicht befindet. Da nun letzteres ein Negativ vorstellt, so muss nach Entfernung desselben die zurückbleibende fette Schwärze die Schattirungen eines genau entsprechenden Positivs vorstellen, dessen Lichter durch den Stein selbst gebildet werden. Dieses Beseitigen des Gelatine-Kohlebildes vom Steine, so zu sagen zwischen der lithographischen Schwärze heraus, geschieht einfach durch längeres Reiben der Anfangs ganz gleichmässig schwarzen Fläche mit einem in dünne Gummilösung getauchten Flanellläpchen. Vf. kann nicht mit Window voraussetzen, dass das Gelatinebild gar keine Schwärze annimmt; dies würde ja der Theorie des Lichtdruckes geradezu widersprechen, denn hier wie dort sind es belichtete Chromgelatinetheilchen, die das Wasser abstossen, dagegen die fette Farbe annehmen. Auch würde es sonst keinen Sinn haben, dass man, anderer Angabe zufolge (1871. 718) auch ein Kohlepositiv auf Stein übertragen und als Grundlage des Bildes in fetter Farbe benutzen kann, welches dann jedoch nicht weggerieben werden darf, sondern auf dem Steine verbleibt. (Vermuthlich nicht lange? Der Vf.) Das negative dünne Gelatinebild schützt nach des Vf's. Ansicht den Stein auf rein mechanische Weise vor dem Einschwärzen, wird aber selbst eingeschwärzt, was nichts ausmacht, da diese Schwärze mit der darunter befindlichen Gelatine sich wieder mit abwischen lässt. Das Gummi dient dazu, dass nicht auch die auf dem Steine befindliche Schwärze mit abgeht, indem alsdann jede Adhäsion zwischen dem reibenden Lappen u. der fetten Schwärze aufgehoben wird, während letztere am Steine fest adhärirt.

Durch diese vielfach vom Verf. praktisch angewandte Methode der Photolithographie kam er auf den Gedanken, ob sich nicht eine Federzeichnung, ein Holzschnitt oder Kupferstich direct als Matrize benutzen liesse, da doch ein Positiv als solche dient? Versuche, in dieser Absicht angestellt, lieferten immerhin befriedigende Resultate, wenn man auch nicht verlangen kann, dass dieselben von derselben Feinheit ausfallen, wie die Copien nach

wird die etwaigen Unebenheiten leicht ausgleichen. Das Original kann auch transparent gemacht werden, das Copiren geht dann viel schneller, jedoch fehlt es den daraus erzielten Drucken manchmal an der nöthigen Kraft, weshalb Verf. vorzieht, selbst starkes Papier nicht transparent zu machen, sondern lieber länger zu copiren (7—8° des Büchsenphotometers mit Chlorsilberpapier). Nach dieser Methode direct Kohlebilder auf Stein zu übertragen und zum Drucke fertig zu machen, bietet zwei grosse Vortheile für die Nichtphotographen: Erstlich, die Lithographie in Originalgrösse zu erhalten und sodann durchaus keines photographischen Apparates, noch eines anderen photographischen Processes zu bedürfen, als des leicht zu erlernenden Kohledruckes. Höchstens wird für das Copiren grosser Bilder ein Copirrahmen erforderlich sein. (Phot. Arch. 17. 193.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Temperatur und Zusammensetzung der in Ultramarinöfen entwickelten Gase.* Verf. hat hierüber in der von Reinecke geleiteten Ultramarinfabrik „Egestorff's 'Salzwerke" Versuche ausgeführt mit den in folgenden Tabellen gegebenen Resultaten. Die Versuche in Tabelle I wurden an einem Tiegelofen ausgeführt. Einige

Tabelle I. Tiegelofen. Morgens 6 Uhr angezündet.

Versuchsnum.	Zeit	Schwefeldioxyd	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
	14. Juli Uhr Min							
1	9 —	2,67	9,93	0	6,4	81,0	—	Feuer niedergebrannt. Weisse Dämpfe
2	9 30	2,58	10,12	0	7,1	80,2	473	Desgl.
3	10 30	3,28	12,12	0	4,8	79.8	522	Desgl. Schieber theilweise geschlossen
4	11 —	2,89	10,01	0	6,2	80,9	696	Desgl.
5	11 30	3,04	8,26	0	8,7	80,0	—	Desgl.
6	12 —	2,76	10,54	0	6,2	80,5	—	Desgl.
7	12 40	2,10	10,80	0	6,0	81,1	700	Desgl.
8	2 50	2,27	12,63	0	3,0	82,1	—	Luftzuführung mit Steinen zugelegt
9	3 40	3,12	17,88	0	0	79,0	—	Gleich nach d. Schüren, Dämpfe nicht weiss
10	3 47	2,95	13,05	0	2,1	81,9	733	Die obere Steinschicht ist wieder fortgenommen und dadurch mehr Luft zugeführt
11	4 —	3,25	15,15	0,1	0,4	81,1	—	Unmittelbar nach dem Schüren Schwache Russabscheidung
12	4 20	1,48	5,62	0	10,4	82,5	—	Inzwischen nicht geschürt, daher völlig abgebrannt. Dämpfe undurchsichtig weiss
13	4 40	1,40	11,20	0	4,8	82,6	714	Etwa 10 Minuten nach dem Schüren
14	5 10	0,70	3,80	0	13,8	81,7	—	Völlig abgebrannt. Dämpfe stark weiss
15	5 45	0,34	2,56	0	16,3	80,8	668	Desgl. Luftzuführungsöffnungen werden wieder zugesetzt
16	6 10	0,47	5,93	0	11,1	82,5	—	Desgl.
17	6 16	1,11	14,39	0	3,4	81,1	—	Gleich nach dem Schüren
18	6 30	0,64	6,16	0	10,1	83,1	730	Inzwischen nicht geschürt, daher abgebrannt
	15. Juli Nachm.							
19	5 —	0,01	1,69	0	17,9	80,4	627	Seit 9 Stunden nicht mehr geschürt, alle Oeffnungen mit Lehm verstrichen

Tage früher an einem gleichen Ofen vorgenommene Bestimmungen ergaben u. A. folgende Resultate: Nach dem Anzünden verstrichene Zeit: 6 Stunden bez. 11 Stunden, Temperatur 644° bez. 710°, Schwefeldioxyd (SO_2) 2,01° bez. 1,50°, Kohlendioxyd (CO_2) 10,49° bez. 6,50°, Kohlenoxyd (CO) 0° bez. 0°, Sauerstoff 4,5° bez. 11,0°, Stickstoff 83,0° bez. 81,0°. Die Versuche in Tabelle II und III wurden an zwei Muffelöfen angestellt; hiervon steht der erstere dem Schornsteine näher und hat daher einen stärkeren Zug.

Die bei den untersuchten Bränden erhaltenen blauen Rohultramarine, sämmtlich kieselreiche, waren, wie sich beim späteren Oeffnen der Oefen zeigte, sehr schön. Die für den Ultramarinprocess erforderliche Temperatur beträgt demnach für Muffel- und Tiegelöfen etwa 700°. Wie vorauszusehen, sinkt die Temperatur, wenn zu viel überschüssige atmosphärische Luft zugeführt wird (vgl. Tabelle I, Nr. 13 bis 15. Tabelle II, Nr. 13 bis 16); sie steigt wieder, wenn bei gleichmässigem Schüren der Luftzutritt beschränkt wird (vergl. Tabelle I, Nr. 15 bis 18).

Die Gasanalysen bestätigen, dass der Process in Tiegelöfen rascher verläuft als in Muffelöfen. Schon 2 bis 3 Stunden nach dem Anfeuern des Ofens beginnt eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure; nach etwa 10 Stunden fällt der Gehalt der Gase an Schwefeldioxyd von 2 bis 3 auf 0,5 p. c. Die Verbrennungsgase der Muffelöfen enthalten in der Regel kaum 0,5 p. c. An eine vortheilhafte Verwerthung dieser verdünnten und un-

Tabelle II. Muffelofen. Morgens 6 Uhr angezündet.

Versuchsnum.	Zeit		Schwefeldioxyd	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
	21. Juli Uhr	Min.							
1	12	—	0,52	4,78	0	15,5	79,2	—	Abgebrannt
2	12	20	0,54	6,46	0	13,1	79,9	586	5 Minuten nach dem Schüren
3	12	35	0,46	4,94	0	14,6	80,0	—	Völlig abgebrannt
4	12	50	0,45	6,15	0	14,0	79,4	—	10 Min nach dem Schüren
5	1	—	0,46	5,04	0	14,9	79,6	—	
6	1	10	0,42	3,78	0	16,3	79,5	—	
7	1	20	0,39	3,51	0	16,9	79,2	559	Seit 12 Uhr 40 Min. nicht geschürt. Weisse Dämpfe
8	1	30	0,30	4,60	0,7	14,0	80,4	—	Unmittelbar nach dem Schüren. Etwas Russabscheidung
9	3	—	0,29	5,61	0	14,2	79,9	—	Abgebrannt. Luftzuführungscanäle werden zugelegt
10	3	15	0,21	3,39	0,4	15,4	80,6	600	Unmittelbar nach dem Schüren. Etwas Russabscheidung
11	3	30	0,18	2,72	0	17,6	79,5	—	Inzwischen nicht geschürt
12	3	45	0,16	3,44	0	16,7	79,7	—	10 Min. nach dem Schüren
	22. Juli								Unmittelbar nach dem Schüren
13	10	10	—	—	—	—	—	747	Temperatur etwas zu hoch, daher wird bis 11 Uhr 10 Minut. nicht geschürt
14	10	30	0,02	3,08	0	17,5	79,4	—	
15	10	45	0,02	1,58	0	19,0	79,4	—	
16	11	—	0,01	0,79	0	19,7	79,5	665	
17	11	15	0,02	3,48	0	17,1	79,4	—	Unmittelbar nach dem Schüren Schaulöcher, Risse und dgl. sind völlig mit Lehm verschlossen

regelmässig entwickelten Gase für den Bleikammerprocess ist hiernach kaum zu denken. Auch die Verwerthung derselben mittels Platinasbest verspricht wenig Erfolg. Inwieweit etwaige Belästigungen der Nachbarschaft dadurch verringert werden, dass man die Verbrennungsgase in einem Coakesthurme einem Wasserstrahle entgegenführt, müssen Versuche zeigen. Zweifelhaft dürfte namentlich sein, ob die eigenthümlich lauchartig riechenden Gase, welche sich im Anfange des Brennprocesses entwickeln — vielleicht schwefelhaltige,

schwer verbrennbare Zersetzungsproducte des Colophoniums; — hierdurch beseitigt werden. Die Ausnutzung des Brennmaterials in den Tiegelöfen ist, wie der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase zeigt, sehr gut und ungleich besser als in Muffelöfen, welche von viel überschüssiger und atmosphärischer Luft durchstrichen werden. Dadurch erklärt sich auch der unverhältnissmässig grössere Brennmaterialverbrauch derselben. Nach Mittheilung von Reinecke erfordern 100 Kilo blauer Rohbrand im Tiegelofen 50 Kilo, im Muffelofen dagegen 146 Kilo einer guten westphälischen Steinkohle.

Tabelle III. Am 20. Juli Morgens 6 Uhr angezündet.

Versuchsnum.	Zeit	Schwefeldioxyd	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
	21. Juli Uhr Min.							
1	10 —	0,95	6,65	0	12,4	80,0	694	Völlig abgebrannt
2	10 15	0,84	9,46	0	8,8	80,9	—	5 Minuten nach dem Schüren
3	10 25	0,82	6,98	0	12,3	79,9	—	Abgebrannt, weisse Gase
4	10 40	0,48	10,22	0,3	8,2	80,8	—	Unmittelbar nach dem Schüren. Etwas Russabscheidung
5	11 5	0,58	5,92	0	14,0	79,5	—	Abgebrannt
6	11 15	0,46	11,84	0	8,3	79,4	—	Gleich nach dem Schüren
7	11 35	0,39	6,01	0	14,4	79,2	705	Abgebrannt
8	1 50	0,58	6,72	0	12,7	80,0	693	Etwa 20 Min. nach dem Schüren
9	2 10	0,61	8,79	0,2	9,5	80,9	—	Unmittelbar nach dem Schüren
10	2 35	0,71	4,09	0	14,2	81,0	—	Inzwischen nicht gefeuert. 1 L. des Gases enthält 28 Mgrm. SO_3
	22. Juli							
11	10 Morg.	0,24	0,66	0	18,1	81,0	—	Das Feuer ist seit 16 Stunden gelöscht. Die Thüren sind mit Lehm dicht verschlossen

Kohlenoxyd ist für gewöhnlich nicht vorhanden; nur unmittelbar nach dem Schüren wurden einige Male geringe Mengen desselben aufgefunden. Von einer reducirenden Flamme in den Ultramarinöfen ist demnach nicht die Rede. Im Gegentheile zeigt der Sauerstoffverlust in den Verbrennungsgasen, der in Tiegelöfen selbst auf 3 p. c. steigt, dass, abgesehen von dem zur Bildung von Schwefeltrioxyd erforderlichen Sauerstoffe, die Ultramarinmasse während des Brennprocesses Sauerstoff absorbirt. Weitere Versuche müssen zeigen, ob diese Resultate allgemeine Gültigkeit haben. (Pol. Journ. **221.** 468; vom Verf. mitgetheilt.)

Ueber die Eigenschaften des salzarmen Albumins,

von

Dr. Hermann Haas,

Assistent der I. medicin. Klinik in Prag.

Es ist noch eine offene Frage, ob das Albumin, der Hauptbestandtheil der eiweisshaltigen Körperflüssigkeiten, an sich in Wasser löslich sei, oder ob es durch die Salze dieser Flüssigkeiten in Lösung erhalten werde. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage hat B. Aronstein (Pflüger's Arch. der Physiologie 8. 75. 1874) auf Veranlassung von Alex. Schmidt einen schon von Graham angestellten Versuch wieder aufgenommen und natürliche Albuminlösungen der Dialyse unterworfen. Das Albumin, als Colloidsubstanz, bleibt dabei grösstentheils im Dialysator, während die

Salze zur Aussenflüssigkeit hinüberwandern. Gelänge es auf diese Weise, alle Salze aus der Albuminlösung zu entfernen, so würde man in einfacher Weise erfahren, was man wissen will: Das Albumin würde sich nämlich am Ende des Versuches als unlöslicher Körper abgeschieden haben, wenn es durch die Salze der Körperflüssigkeiten gelöst würde; oder es würde sich im Dialysator eine Albuminlösung vorfinden, wenn das Albumin an sich in Wasser unlöslich ist.

Schon vor ARONSTEIN waren in dieser Hinsicht Untersuchungen angestellt worden, aber mit entgegengesetzten Resultaten. Während GRAHAM angiebt, das Albumin schon nach 3—4tägiger Dialyse aschefrei erhalten zu haben, gelangten v. WITTICH, HOPPE-SEYLER sowie KÜHNE, selbst nach mehrwöchentlicher Dauer der Dialyse, nicht zu diesem Resultate. ARONSTEIN glaubte den Grund der Verschiedenheit der Versuchsergebnisse in der verschiedenen Dicke des als Membran angewandten Pergamentpapieres gefunden zu haben; GRAHAM hatte eine dünne Sorte englischen Pergamentpapieres zu seinen Versuchen benutzt, während sich die anderen Forscher des deutschen bedient hatten, von welchem ARONSTEIN nur dickes kannte. Denn als ARONST. Serumalbumin sowohl wie Eieralbumin auf dünnem Pergamentpapiere, das aus derselben Zeit und aus derselben Fabrik stammte, aus welcher GRAHAM sein Papier erhielt, der Analyse unterwarf, schied sich zwar ein Theil des in Lösung befindlichen Eiweisses ab, was ohne Bedeutung für die Frage war, da ja alle natürlichen Eiweisslösungen ein in Salzen lösliches und ein in Wasser unlösliches Eiweiss, ein Globulin, enthalten; aber der Rest des Eiweisses, das Albumin, war in Lösung geblieben und diese Lösung hielt ARONST. für salzfrei: Der trockne Rückstand hinterliess „keine Spur qualitativ, geschweige quantitativ nachweisbarer Asche".

Diese Angabe stellte sich indess als eine irrthümliche heraus. Von Allen, welche die Versuche wiederholten, von HEYNSIUS (Pflügers Archiv 9. 536), von ALEX. SCHMIDT (die unten citirte Festschrift p. CIV, Pflügers Arch. 11. 1) selbst, von HUIZINGA (ebenda 11. 397), WINOGRADOFF (ebenda 11. 605) und von mir (ebenda 12. 386 u. 403) selbst wurde das Albumin niemals ganz frei von Salzen erhalten. Zwar gelang es leicht, den Albuminlösungen durch die Dialyse alle löslichen Salze zu entziehen, aber immer hafteten dem Albumin, wenn durch die Dialyse keine Salze mehr entzogen werden konnten, eine, wenn auch nur geringe Menge unlöslicher Salze (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Eisen) an. Die Menge des durch Dialyse nicht mehr entfernbaren Salzes betrug im günstigsten Falle 0,4—0,6 p. c. der festen Substanz, selten weniger. Dass aber die Verschiedenheit der Resultate ihren Grund nicht hatte in der Verschiedenheit des Papieres, hat HEYNSIUS (a. a. O. 9. 537) durch Versuche erwiesen. Durch deutsches Pergamentpapier dialysirte aus Blutserum in derselben Zeit keine geringere Menge Salze, als durch solches englisches Papier, wie es GRAHAM benutzte.

Der von ARONST. begangene Irrthum scheint sich dadurch zu erklären, dass ihm zu seinen Untersuchungen nur wenige Cubikcentimeter Flüssigkeit genügten. War demnach auch der Versuch, Albumin völlig frei von Salzen darzustellen, als misslungen zu bezeichnen, so verdienten dennoch die übrigen Angaben ARONSTEIN's volle Beachtung. Seine „salzfreien" Albuminlösungen, die des Serum- wie die des Eieralbumins, sollten nach ihm ganz andere Eigenschaften als die natürlichen Albuminlösungen besitzen. Eine solche Albuminlösung wurde durch Kochen nicht verändert. Wurde sie nach dem Verdünnen mit 8—10 Thln. Wasser, mit Essigsäure schwach angesäuert', so blieb sie beim Kochen völlig klar; ebenso erlitt sie nicht die mindeste Veränderung durch Zusatz von 15—20 Vol. starken, selbst absoluten Alkohols. Wurde der Albuminlösung aber das (durch Eindampfen concentrirte) Diffusat wieder zugesetzt, so gab sie beim Kochen sowie bei Alkoholzusatz wieder Niederschläge.

Derselbe Erfolg trat ein, wenn zu den dialysirten Albuminlösungen Salze

(Kochsalz, Chlorkalium, Jodkalium, Jodnatrium, schwefelsaure Magnesia, kohlens. Ammoniak) hinzugefügt wurden; und zwar nahm die Fällbarkeit (durch Kochen od. durch Alkohol) bis zu einer gewissen oberen Grenze zu mit der Menge des zugesetzten Salzes. Um alles Eiweiss durch Alkohol von 90° aus einer Serumalbuminlösung zu fällen, genügte vom Kochsalze der vierte Theil der im Serum enthaltenen löslichen Salze oder der fünfte Theil der gesammten Serumsalze. Schwächerer Alkohol fordert, wenn er Fällung bewirken soll, einen grösseren Salzgehalt, bei stärkerem Alkohol genügt ein geringerer. Aronst. behauptet sogar, man könne an der Trübung, welche absoluter Alkohol in einer dialysirten Albuminlösung bewirkt, die Gegenwart von Spuren Salz sicherer erkennen als durch die gewöhnlichen Reagentien.

Lasse man die Albuminlösung länger auf dem Dialysator als gerade zur Entfernung der Salze nöthig sei (3—4 Tage), so bewirke Kochen oder Alkohol wieder Opalescenzen, Trübungen und Fällungen, was daher rühre, dass mit der beginnenden und fortschreitenden Zersetzung des Albumins die Lösung durch das nun auftretende kohlensaure Ammoniak salzhaltig werde. Auch hier sei der Alkohol das feinste Erkennungsmittel der beginnenden Zersetzung. Während eine natürliche Eieralbuminlösung durch Aether gefällt wird, Serum dagegen nicht, verhalten sich nach Ar. die dialysirten Lösungen umgekehrt, aber nur eine Spur Kochsalz stellt das frühere Verhalten wieder her.

Alex. Schmidt hat die Untersuchungen Aronst. fortgesetzt und seine Erfahrungen in 2 Abhandlungen niedergelegt, von denen die eine enthalten ist in den Beiträgen zur Anatomie und Physiologie, als Festgabe C. Ludwig zum 15. Oct. 1874 gewidmet von seinen Schülern, die andere in Pflügers Archiv 11. 1. Nach Alex. Schmidt werden den Albuminlösungen (Blutserum und Eierweiss), wie Heynsius zuerst hervorhob, die neutralen Salze durch die Dialyse schneller entzogen, als die alkalisch reagirenden. Bei andauernder Dialyse tritt demnach zuerst ein Stadium ein, in welchem die Flüssigkeiten keine Gerinnungsfähigkeit mehr besitzen, aber noch schwach alkalisch reagiren. In diesem Stadium enthält die Asche weder Chloride mehr noch phosphorsaure Alkalien, aber Spuren schwefelsaurer Salze und sie reagirt schwach alkalisch; aus den so weit dialysirten Flüssigkeiten wird das Albumin durch Neutralisiren aber nicht gefällt. Nach einiger Zeit verschwindet auch die alkalische Reaction sowohl in der Flüssigkeit als auch in der Asche; die jetzt neutrale Flüssigkeit enthält nun noch einen Theil der Erdphosphate. Durch Kochen oder durch Zusatz von Alkohol wird sie opalescirend, ohne zu gerinnen, zeigt aber das frühere Verhalten auf Zusatz von Kochsalz oder der in Wasser löslichen Salze des Diffusates, nicht aber der (von organischen Substanzen in Lösung erhaltenen) Erdphosphate.

Es wird also durch die Versuche bestätigt, dass die in Wasser löslichen neutralen Aschenbestandtheile nichts mit dem gelösten Zustande des Albumins zu thun haben; es spricht dafür auch der Umstand, dass das Blutserum mehr lösliche Salze (0,8 Grm. in 100 C.-C.) enthält als das albuminreichere Eiereiweiss (0,6 Grm.), oder vielmehr ihnen durch die Dialyse entzogen werden, ohne dass das Albumin ausfällt. Dass die alkalischen, durch die Dialyse schwerer entfernbaren Bestandtheile dabei betheiligt seien dagegen spricht der Umstand, dass auch sie beseitigt werden können, ohne dass das Albumin unlöslich wird. Ein Irrthum in dieser Hinsicht ist dadurch ausgeschlossen, dass aus solchen Lösungen durch höchst verdünnte Säuren oder durch Kohlensäure in der Kälte kein Albumin niedergeschlagen wird. Noch überzeugender ist aber die Thatsache, dass es möglich ist, aus angesäuertem Blutserum und Eiereiweiss die Säure sowohl als auch die Mineralbestandtheile bis auf Spuren von Erdphosphaten zu entfernen, ohne dass Albumin gefällt würde. Auch hier diffundiren die Salze schneller als die Säure, und entsprechend der anderweitig festgestellten Thatsache, dass eine dialysirte Eiweisslösung durch minimale Säuremengen wieder coagulirbar wird, schwindet die Gerinnbarkeit der Lösung erst mit der vollkommenen

Beseitigung der überschüssigen Säure. Eine solche nicht mehr gerinnende Lösung reagirt amphoter.

Die Löslichkeit des Albumins ist also weder bedingt durch die Alkalescenz noch durch die Gegenwart von Neutralsalzen. Ihre Gerinnbarkeit aber ist bedingt durch die Gegenwart der Neutralsalze; ob auch die Erdphosphate die Gerinnungsfähigkeit bewirken, bleibt dahingestellt. Ebensowenig ist SCHMIDT der Meinung, dass das Albumin durch die Erdphosphate oder gewisse, die Phosphate begleitende, noch unbekannte Extractivstoffe in Lösung erhalten werde, weil bei der Dialyse nicht bloss der Gehalt der Albuminlösungen von Phosphaten bis auf eine geringe Menge abnimmt, sondern namentlich, weil die Erdphosphate (und die Extractivstoffe) ungleich schneller diffundiren als das Albumin, also das relative Verhältniss zwischen Erdphosphaten und Albumin immer kleiner wird — beim Serum um $^2/_3$ und mehr — ohne dass das Albumin an Löslichkeit einbüsst. Aber als Lösungsmittel des Paraglobulins betrachtet SCHMIDT die Erdphosphate und die sie begleitenden organischen Substanzen, weil sich nach Entfernung der löslichen Salze noch ein grosser Theil des Paraglobulins in Lösung befindet, und erst bei fortshhreitender Diffusion der Erdphosphate und der Extractivstoffe vollkommen ausgeschieden wird.

Von dem durch die Dialyse gereinigten Albumin giebt SCHMIDT (Beiträge etc. p. CV) folgende Beschreibung:

Nach einer Bestimmung enthielt reines Serumalbin 1,46 p. c. Schwefel. Spuren daneben gefundener Phosphorsäure stammten nach SCHMIDT nicht aus dem Albumin, sondern aus diesen noch anhaftenden Extractivstoffen. Eine filtrirte, reine Eier- od. Serumalbuminlösung ist vollkommen klar und reagirt neutral. Beim Kochen wird sie opalescirend. Man bemerkt die Opalescenz am besten, wenn man die Eiweisslösung vor dem Kochen mit etwa 8—10 Vol. Wasser verdünnt. „Die unverdünnte Lösung opalescirt so mächtig, dass sie ganz undurchsichtig erscheint und man an eine Coagulation glauben könnte." Nachträgliche Verdünnung zeigt alsdann, dass keine Spur einer wirklichen Eiweissgerinnung Statt gefunden hat. Noch rückständige lösliche Salze bedingen eine flockige Ausscheidung des Albumins beim Kochen; aber die Opalescenz der reinen Lösung ist unabhängig von den anderen noch anhaftenden fremden Stoffen, sie nimmt wenigstens keineswegs mit der Zunahme dieser ab.

Setzt man zu einer gereinigten Albuminlösung nur so wenig Essigsäure, dass sie durch Lackmuspapier nicht angezeigt wird, so fällt das Albumin beim Kochen vollständig als ein in Alkali schwer, in Essigsäure und in Kochsalz unlöslicher Niederschlag. Der geringste Ueberschuss an Essigsäure hindert den Eintritt dieser Fällung, selbst der Opalescenz. Die zur Fällung erforderliche Säuremenge ist unabhängig von dem Wassergehalte der Lösung.

Beim Kochen der Albuminlösung mit einem Neutralsalze (Kochsalz) fällt das Albumin als eine in conc. Essigsäure und in conc. Natronlauge unlösliche Masse aus. Je mehr Wasser aber in der Lösung enthalten ist, desto mehr Kochsalz bedarf es zur Fällung beim Kochen. Nicht zu geringe Spuren Alkalien verhindern diese Fällung durch Kochsalz beim Kochen. Spuren Säure bewirken dagegen die Abscheidung des Albumins aus salzhaltigen Lösungen, die so verdünnt sind, dass in ihnen das Albumin beim Kochen in Lösung bleibt. Je mehr Säure vorhanden ist, desto mehr Salz ist zur Fällung erforderlich, und je mehr Salz zugegen ist, desto mehr Säure bedarf es, um das Albumin in Lösung zu erhalten.

Durch Kochen mit einer überschüssigen kleinen Menge Essigsäure oder durch Kochen mit einer Spur Alkalien, ferner bei 24stündiger Einwirkung conc. Essigs. oder conc. Alkalien wird das Albumin in Proteïn verwandelt.

Im Vacuum vollkommen getrocknetes reines Eieralbumin kann auf 155° erhitzt werden, ohne seine Löslichkeit einzubüssen; bei 160° wird es theilweise, bei 170° in seiner ganzen Masse unlöslich. Getrocknetes Serumalbumin blieb bis nahezu 170°

vollkommen löslich und wurde bei 180° vollkommen unlöslich. Trocknet man eine gekochte Albuminlösung im Vacuum über Schwefelsäure ein, so bleibt das Albumin in demselben Volumen, welches die Lösung einnahm, als äusserst lockere Masse zurück. So behandeltes Eieralbumin war vollkommen unlöslich in Wasser und in concentrirter Kochsalzlösung, löslich nur in conc. Natronlauge und in kochender Essigsäure. Das gekochte u. eingetrocknete Serumalbumin war noch theilweise in Wasser löslich; wahrscheinlich ist bei ihm längeres Trocknen nöthig. Der lösliche Theil verhielt sich wie das gekochte Albumin, der unlösliche wie das unlösliche Eieralbumin.

Aus einer gekochten und wieder erkalteten Albuminlösung wird das Albumin durch dieselbe Menge Essigsäure gefällt wie beim Kochen mit der Säure. Der Niederschlag löst sich jedoch leicht in verdünnten Alkalien, verhält sich auch sonst wie Protein; der Niederschlag aus Serumalbumin löst sich auch in Kochsalz, dagegen nicht der aus Eieralbumin. Durch Kochen des Niederschlages aus Serumalbumin in schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung büsst er seine Löslichkeit in Kochsalz ein.

Bringt man mit sehr wenig verdünnter Natronlauge gekochte (Eier-) Albuminlösung im Vacuum zur Trockne, so löst sich der Rückstand vollkommen in Wasser; trocknet man dagegen eine für sich gekochte Lösung nach dem Erkalten mit der gleichen Menge Natron ein, so ist der Rückstand unlöslich in Wasser.

Durch Kochsalz wird dagegen eine gekochte Albuminlösung in der Kälte nicht gefällt, und die Fällung der schon einmal gekochten Albuminlösung durch Salz bei wiederholtem Kochen erfordert viel grössere Mengen Salz (20 bis 30 Mal so viel) als die nicht gekochte Lösung.

Starker Alkohol (10—20 Vol.) scheint das Albumin in reiner Lösung ebenso zu verändern wie das Kochen; auch das äussere Zeichen dieser Veränderung, die Opalescenz, fehlt hier niemals, trotz der durch den Alkoholzusatz zugleich bedingten starken Verdünnung. Nach zweitägigem Stehen unter Alkohol hinterliess das Eieralbumin nach dem Trocknen im Vacuum einen nicht porösen, zum grössten Theile in Wasser unlöslichen, nur in conc. Natronlauge löslichen Rückstand. Beim Serumalbumin war der in Wasser lösliche Theil des Rückstandes etwas grösser, die Lösung besass die Eigenschaften wie vor dem Alkoholzusatze. Minimale Mengen Essigsäure bewirken in den mit Alkohol gemischten Lösungen einen Niederschlag, der in wenig Säure oder in Alkali wieder löslich ist.

Den Unterschieden zwischen Eier- und Serumalbumin fügt Al. Schmidt (Arch. f. Ph. 11. 29) noch hinzu, dass auf das Eieralbumin die Siedhitze, auf das Serumalbumin der Alkohol intensiver coagulirend wirkt. Wenn die Salze noch nicht vollkommen entfernt sind, wird das Eieralbumin nicht mehr durch Alkohol, wohl aber durch Kochen, wenn auch unvollkommen, coagulirt. Das Serumalbumin verhält sich gerade umgekehrt.

Gegen diese Angaben von Aronstein und Schmidt hat Heynsius (Pflügers Arch. 9. 538; 12. 551) anscheinend gewichtige Einwendungen gemacht.

Aronstein unterwarf nur alkalische (oder neutrale) Lösungen der Dialyse und daraus schliesst Heynsius in Uebereinstimmung mit eigenen Versuchen, dass die Flüssigkeit auch nach der Dialyse alkalisch geblieben sei (a. a. O. 9. 533. 537. 538). Alkalische Albuminlösungen werden aber beim Sieden nicht coagulirt, und auch durch Alkohol nur wenig gefällt, wenn sie arm an Salzen sind; dem entsprechend blieb das dialysirte, noch alkalische Blutserum im Heynsius'schen Versuche beim Sieden klar, Alkohol erzeugte aber immer eine geringe Trübung. Durch sehr energische Dialyse von Hühnereiweiss und von Blutserum erhielt Heynsius Lösungen, welche beim Erwärmen für sich (je nach der Dauer der Dialyse, bei 40—58°) Trübungen und mit der zehnfachen Menge Alkohol noch Niederschläge gaben. Es genügte aber für die länger dialysirten Eieralbumin- und Serumalbuminlösungen ein

Zusatz von nur 0,4 Grm. Kali auf 100 Grm. in Lösung befindlichen Albumins, damit sie beim Kochen klar blieben und mit Alkohol keinen Niederschlag mehr gaben. Für die nur kürzere Zeit dialysirten Lösungen war, um die Fällungen zu verhindern, ein etwas grösserer Kalizusatz erforderlich. Das zu diesen Versuchen verwendete Kali war stark kohlensäurehaltig. In einem anderen Versuche mit weniger Kohlensäure enthaltendem Natron blieb dialysirtes Blutserum, das beim Erhitzen für sich trüb wurde, klar auf Zusatz von nur 0,0124 Mgrm. Natron zu einem C.-C. Lösung, und dialysirtes Eiereiweiss, welches beim Erhitzen für sich gerann, blieb so klar als es für sich war bei Zusatz der gleichen Menge Natron.

Die von Aronst. beobachtete Erscheinung, dass das Albumin bei fortgesetzter Dialyse wieder fällbar wurde, bestätigt Heynsius, leitet sie aber nicht ab von einer beginnenden Zersetzung und dem Auftreten von kohlensaurem Ammoniak in der Flüssigkeit, sondern von der vollständigeren Entfernung des Alkalis bei fortgesetzter Dialyse. Um die Entfernung der Alkalien aus den Albuminlösungen durch die Dialyse zu beschleunigen, versetzte sie Heynsius, wie das auch Schmidt gethan hat, mit Salzsäure, und zwar mit etwas weniger als nöthig war, um die Lösungen nach dem Kochen noch neutral oder schwach sauer zu erhalten, und unterwarf sie dann der Dialyse.

Je mehr nun der Gehalt an Salzen sank, desto mehr sah Heynsius die Löslichkeit des Albumins beim Erwärmen nicht zu- sondern abnehmen. Die Eiweisslösung, welche Anfangs beim Sieden vollkommen klar blieb, fing an beim Erwärmen immer mehr opalescent zu werden, und endlich war die Flüssigkeit beim Sieden so trübe, dass nach Heynsius' Meinung Aronst. und Schmidt nie an die Löslichkeit des Albumins in der Siedehitze gedacht haben würden, wenn sie bei ihrer ersten Dialyse solche Lösungen erhalten hätten. Würden nach Aronst. die Salze den Grund der Gerinnung abgegeben haben, so sei unerklärlich, dass nach fortgesetzter Dialyse die Lösungen beim Erwärmen wieder trüb werden.

(Forts. folgt.)

Technische Notizen.

Vergoldung und Versilberung des Glases und Porcellans auf galvanischem Wege, von E. Hansen. Nach der dem Vf. patentirten Methode wird bei der Vergoldung und Versilberung des Glases und Porcellans auf galvanischem Wege folgendermaassen verfahren: Eine Quantität Schwefel wird in Spiköl (Oleum lavend. spicae) gelöst, bis die Mischung eine halbflüssige oder dünne breiartige Consistenz hat. Ferner wird Goldchlorid oder Platinchlorid in Aether gelöst und beide Lösungen hierauf mit einander gemischt, um bei mässiger Erwärmung zur Consistenz einer Anstreichfarbe abgedampft zu werden. Von dieser Composition wird auf die zu metallisirende Fläche aufgetragen und der so behandelte Gegenstand dann in einer Muffel vorsichtig erhitzt, um den Schwefel nebst anderen flüchtigen Substanzen auszutreiben und das Gold oder Platin auf dem Glase oder Porcellan zu befestigen. Auf galvanischem Wege kann man nun die metallisirte (leitend gemachte) Fläche auf bekannte Weise mittels geeigneter Gold-, Silber- oder Kupfersolutionen unter Mitanwendung einer galvanischen Batterie plattiren. (Der Metallarbeiter 1876. 313; Polyt. Notizbl. 31. 287.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N= 51. Chemisches 20. December 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Eigenschaften des salzarmen Albumins, von Dr. Hermann Haas, Assist. der I. medic. Klinik in Prag. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

B. Tollens, *Demonstration des Nachziehens von Wasser durch verdunstende Flächen.* Das Aufsaugen von Wasser durch die Wurzeln der Pflanzen, das Strömen durch den Stamm zu den Blättern und das Verdunsten in die Atmosphäre ist bekanntlich eine recht verwickelte Erscheinung, bei welcher verschiedene, besonders Diffusionswirkungen in Thätigkeit sind. Bei kleineren Pflanzen, abgeschnittenen, in Wasser gestellten Blumen u. dergl. ist der Ersatz des oben verdunsteten Wassers durch Wurzel oder Stengel wohl dadurch theilweise erklärt worden, dass man annahm, dass durch Verdunsten von Wasser eine gewisse Leere entsteht, die das Nachströmen von Wasser veranlasst. Um die Möglichkeit solches Strömens von Wasser zur verdunstenden Fläche zu demonstriren, kann man sich des folgenden kleinen Apparates bedienen. In einem halb mit Wasser gefüllten Glascylinder von 9 bis 10 Cmtr. Höhe und 2 Cmtr. Weite steht ein Trichter von ca. 4 Cmtr. Oeffnung mit vor der Lampe zu beinahe 1 Mmtr. innerer Weite ausgezogener Röhre, welche den Boden des Cylinders fast berührt. Der Trichter ist mit Schweinsblase überbunden und mit Wasser ganz gefüllt, welches natürlich sich darin hält und wodurch die Blase stets feucht bleibt. Von der feuchten Blase verdunstet nun stets Wasser, welches von unten ersetzt wird. Um dies Nachströmen sichtbar zu machen, giesst man in das Wasser des Cylinders etwas mit Jod violet gefärbtes Chloroform, welches das untere Ende des Trichterrohres verschliesst und treibt durch Drücken auf die Blase einige Tropfen Wasser heraus, welches durch Chloroform ersetzt wird, so dass letzteres das Rohr bis zu gewisser Höhe anfüllt. Sobald nun an der Oberfläche der Blase Wasser verdunstet und sich aus dem im Trichter befindlichen ersetzt, steigt Chloroform im Rohre höher hinan. Bringt man den Apparat an einen Ort, wo Luftzug vorhanden, etwa in ein geöffuetes Fenster, so ist in dem dünn ausgezogenen Rohre das Steigen des Chloroforms nach kurzer Zeit sichtbar, und die violette Schicht steigt in einer Viertelstunde um mehrere Centimeter. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1541.)

H. W. Vogel, Zur *Spectroskopie der Blutfarbstoffe.* Bemerkung gegen Gänge S. 561. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1472.)

H. Kämmerer, *Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrication.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1545.)

B. Tollens, Ueber *Verbesserung der käuflichen Bunsen'schen Filtrirpumpen.* (Ber. Ch. Ges. **9**. 1539.)

2. Allgemeine Chemie.

O. Pettersson, *Molecularvolumina von Sulphaten und Selenaten.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1559. 1676.)

C. Heumann, Die *Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstofflammen.* Die Anwesenheit festen Kohlenstoffes in den leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen ist von Frankland in Zweifel gezogen worden und Hirn erklärte den ausgeschiedenen Kohlenstoff

für durchsichtig. Die bestimmte Entscheidung hinsichtlich der Natur des Lichtträgers in jenen Flammen war daher bis jetzt noch eine ungelöste, aber zum Studium der Flammen wichtige Aufgabe. Schwach leuchtende Kohlenwasserstoffflammen werden durch Chlor u. Brom hell leuchtend; die Wirkung dieser Agentien kann nur in der Abscheidung von Kohlenstoff bestehen, welche in diesem Falle also die Ursache der Lichtentwickelung sein muss. Jene Flammen, deren geringe Leuchtkraft, resp. Entleuchtungsursache auf Wärmeentziehung oder Verdünnung beruht, besitzen somit keine genügend hohe Temperatur, um aus dem vorhandenen (resp. verdünnten) Materiale Kohlenstoff abzuscheiden; wohl aber reicht die Temperatur hin, den auf andere Weise zur Ausscheidung gebrachten Kohlenstoff zum Glühen zu bringen und somit der Flamme Leuchtkraft zu ertheilen. Ein Stab, welcher von einer leuchtenden Flamme umspült ist, berusst sich fast nur an der dem Gasstrome entgegenstehenden Fläche. Die Berussung ist somit ein rein mechanischer Vorgang, denn wäre dieselbe eine Condensation von Dämpfen, so müsste sich ringsum Russ ansetzen. Auch an stark glühenden Flächen findet Berussung Statt, was gleichfalls mit der Annahme Franklands, der Russ sei als Dampf in der Flamme enthalten, nicht übereinstimmt. Die Durchsichtigkeit der Flammen ist keine bedeutende und vermindert sich um so mehr, je dicker die Flammenschicht ist und je mehr Kohlenstoff dieselbe enthält, d. h. je näher sich die Flamme dem Zustande des Russens befindet.

Durch zahlreiche Versuche wurde constatirt, dass diejenigen Leuchtflammen, welche ihre Leuchtkraft der Anwesenheit eines festen, staubförmig vertheilten Körpers verdanken im Sonnenlichte einen charakteristischen Schatten werfen. Die Umkehrung dieses Satzes: „Flammen, welche im Sonnenlichte einen Schatten werfen, enthalten einen festen Körper in feiner Zertheilung", muss gleichfalls als gültig anerkannt werden, da diejenigen Leuchtflammen, welche nur aus Gasen und Dämpfen bestehen, keinen Schatten liefern. Die leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen gehören zur ersteren Gruppe; sie werfen einen charakteristischen Schatten und enthalten demnach einen festen Körper; dass derselbe Kohlenstoff sein muss, ist zweifellos. Dass man im oberen Theile der Russsäule einer Terpentinölflamme getrennte Kohlentheilchen bemerkt, im unteren Theile dagegen nicht, beruht auf der Bildung grösserer Flocken in Folge des Zusammenprallens der kleinen Stäubchen. Es gelang, eine ähnliche Stosswirkung in der Leuchtflamme selbst hervorzurufen, indem zwei horizontale Flammen in besonderer Weise gegen einander geführt wurden. Es entsteht ein halbmondförmiger Flammenwulst, welcher sich in Folge des excentrischen Stosses in Rotation befindet und übersät ist mit deutlich getrennten glühenden Kohlenpartikeln. Durch diesen Kunstgriff ist es also gelungen, auch dem Auge sichtbar zu machen, dass in der Flamme wirklich Kohlenstoff in festen Körnchen zur Ausscheidung gelangt, und der Versuch zeigt sämmtliche Uebergangsstufen vom Funkenheere zum völlig continuirlichen Lichtmantel.

Nunmehr sind so viele Gründe und Beweise für die Anwesenheit festen und undurchsichtigen Kohlenstoffes in den leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen beigebracht worden, dass an der Richtigkeit dieser Anschauung wohl nicht mehr zu zweifeln sein wird. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage 83.)

L. Dessios, Ueber die *elektrochemische Theorie.* Die bei den Chemikern üblichen Ausdrücke weisen darauf hin, dass die elektrochemische Theorie noch immer einige Geltung besitzt, wenn auch nicht in der ursprünglichen Form. Die Einwirkung der Metalle auf Salze, sowie das Verhalten der Halogene sind ganz im Einklange mit derselben. Vf. widerlegt die aus den Substitutionserscheinungen geschöpften Einwände gegen die genannte Theorie und kommt schliesslich zu dem Ergebnisse, dass dieselbe noch immer als der Ausdruck einer grossen Anzahl von Thatsachen angesehen werden kann. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage 83.)

3. Anorganische Chemie.

B. Tollens, *Zersetzung des Glases durch siedendes Wasser als Vorlesungsversuch.* Die leichte Angreifbarkeit des gewöhnlichen leichtflüssigen Natriumglases, der Röhren, Kölbchen, vor der Lampe geblasenen Apparate etc. dem schwer schmelzbaren Kaliglase gegenüber (siehe über das Verhalten verschiedener Glassorten gegen Lösungsmittel Ann. Chem. Pharm. **159.** 95 Anm., ferner das. **150.** 257) lässt sich sehr leicht und ins Auge fallend auf folgende Weise demonstriren. Man bringt in einem Kolben von ca. 200 C.-C Capacität etwas destillirtes Wasser zum Sieden u. lässt den Dampf durch Röhren ausströmen, welche in dem Korke des Kolbens befestigt, erst nach oben gehen und dann schräg nach unten gebogen sind, und welche einerseits aus gewöhnlichem Glase bestehen, andererseits aus einem schwer schmelzbaren Verbrennungsrohre durch Ausziehen und Verengen hergestellt sind. Der ausströmende Dampf verändert feuchtes, empfindliches, rothes Lackmuspapier nicht, fällt jedoch ein Tropfen des in dem Ausströmungsrohre sich condensirenden Wassers auf das rothe Papier, so wird es sofort intensiv blau, während bei Anwendung des mehr resistenten Kaliglases die Farbe des Papieres nicht verändert wird. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1540.)

Alb. R. Leeds, Notiz über *Zinkwasserstoff und reducirende Wirkungen des Wasserstoffes*, speciell auf Silbernitratlösung. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1456.)

A. Atterberg, Ueber die *Ferrocyanverbindungen* Wyrouboff's; vergl. S. 691.) (Ber. Chem. Ges **9**. 1475.)

W. R. H., Ueber die *Einwirkung von Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff auf Quecksilbercyanid*. Wenn reiner Phosphorwasserstoff durch eine wässerige oder alkoholische Lösung von $HgCy_2$ geleitet wird, so wird das Gas absorbirt; es entsteht ein blassgelber Niederschlag und Cyanwasserstoff entweicht. Dieser Niederschlag wird beim Erwärmen oder im Lichte schwarz unter theilweiser Reduction zu metallischem Quecksilber. Die alkoholische Lösung giebt ein besseres Product als die wässerige, indem die Farbe des Niederschlages lebhafter gelb ist und die Zersetzung nicht so rasch erfolgt als bei dem aus wässeriger Lösung abgeschiedenen. Die Verbindung ist so empfindlich gegen das Licht, dass sie, ohne ihre Farbe zu verändern, selbst im Vacuum nicht getrocknet werden kann. Nach 30stündigem Erhitzen im Vacuum über Schwefelsäure war eine Probe an der Oberfläche grünlich schwarz geworden, während die inneren Theile noch gelb waren. Die Substanz scheint aus Hg, P, Cy und H zu bestehen. An der Luft erhitzt verbrennt die Verbindung bei ungefähr 90° unter Hinterlassung von Phosphorsäure, Quecksilber und schwer verbrennlicher stickstoffhaltiger Kohle. Beim Erhitzen im Glasrohre entweicht etwas Cyan- und Phosphorwasserstoffgas, während Quecksilber und Phosphorsäure mit kohliger Substanz gemischt zurückbleiben. Durch Salpetersäure wird die Substanz oxydirt; verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf ein. Die Analyse ergab 1,65 C, 84,72 Hg, 4,30 (?) H, 5,47 P und 5,0 N.

Arsenwasserstoff giebt mit einer alkoholischen Lösung von $HgCy_2$ einen rothbraunen Niederschlag, welcher ebenfalls, doch nicht so rasch wie der entsprechende Phosphorwasserstoffniederschlag durch das Licht zersetzt wird. Die Verbindung zerfällt in wenigen Stunden in Quecksilber, arsenige Säure und Cyanwasserstoff. Der Niederschlag ist so fein vertheilt, dass er vollständig durchs Filter geht.

Antimonwasserstoff scheint auf Quecksilbercyanid noch kräftiger reducirend einzuwirken als Arsen- und Phosphorwasserstoff. Ein Strom von Antimonwasserstoff, aus Sb_2Zn_3 bereitet, reducirt alkoholische oder wässerige Quecksilbercyanidlösung vollständig zu Quecksilber. (Chem. N. **34**. 167.)

4. Organische Chemie.

W. Dittmar, Ueber die *Zusammensetzung des Steinkohlengases*. (Chem. N. **34**. 145.)

M. Barth, Ueber die *Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat*. Hierbei entstehen Essigäther, Bromwasserstoffsäure, Bromal, Bromäthyl, wenig bromsaures Natrium und Bromnatrium:

$$1.\ 3C_2H_5ONa + 6Br = 3C_2H_5Br + 2NaBr + NaBrO_3$$
$$2.\ 2C_2H_5ONa + 4Br = 2NaBr + 2HBr + CH_3COOC_2H_5$$
$$3.\ C_2H_5ONa + 8Br = OBr_3COH + 4HBr + NaBr.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 1455.)

O. Lietzenmayer, Ueber *Darstellung von Glykol*. Diese ist dem Vf. jetzt, nachdem er auf Demole's Mittheilung hin Alkohol von 91 Gewichtsprocenten angewendet hat, gelungen, wonach er seine frühere Angabe (S. 385) berichtigt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1472.)

J. Curie und **A. Millet**, Ueber eine *Verbindung von Chloral mit Acetylchlorür*. Wenn man Chloral und Acetylchlorür auf 100° erhitzt, so vereinigen sich beide allmälig. Die Reactionsproducte werden durch fractionirte Destillation getrennt. Man erhält so ein Oel, welches schwerer als Wasser und in demselben unlöslich ist. Es löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig, siedet ohne Zersetzung bei 186—188° und hat die Formel $(C_2Cl_3HO)(C_2H_3ClO)$. Hiernach besteht der Körper aus gleichen Molekülen Chloral und Acetylchlorür. Der Körper ist isomer mit dem Tetrachloracetyläther, welcher durch Destillation zersetzt wird, während jener mit Wasser auf 200° 18 Stdn. lang erhitzt werden kann, ohne Veränderung zu erleiden; nur enthält das Wasser ganz wenig Chloroform. Wenn man die Verbindung mit gepulvertem Aetzkali zusammenbringt, so tritt eine lebhafte Reaction ein; es entsteht Chlorkalium, essigsaures Kalium und Chloroform. Der Körper wirkt daher wie Acetylchlorür und scheidet überdies Chloral ab, welches seinerseits auf das Kali einwirkt. Mit Schwefelsäure destillirt giebt die Verbindung Chloral; über geschmolzenem essigsauren Natrium destillirt giebt sie Chlornatrium und Chloral. Mit nascirendem Wasserstoffe (Zink und Essigsäure) giebt sie 2 Atome Chlor ab, wodurch ein neuer in Wasser unlöslicher und bei 146—148° unzersetzt siedender Körper von der Formel $(C_2H_3ClO)(C_2H_3ClO)$ entsteht. Dieser ist isomer 1. mit dem Acetyldichloräthyläther (Sdp. 125°) und 2. mit dem Dichloracetyläthyläther (Sdp. 156°). Mit Kali giebt er Chlorkalium und eine Substanz, welche mit grosser Leichtigkeit Silbernitrat reducirt. Wenn man ihn mit geschmolzenem essigsauren Natron destillirt, so geht neben unzersetzter Substanz ein in Wasser löslicher Körper über,

welcher ebenfalls ammoniakalisches Silber reducirt. Mit Wasser auf 100° mehrere Stunden lang erhitzt zerfällt die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure unter Abscheidung dicker brauner Flocken. Mit Zink in der Kälte behandelt giebt sie Aldehyd. — Diese beiden hier beschriebenen Körper können mit dem verglichen werden, welchen Wurtz und Simpson durch Vereinigung von Acetylchlorür mit Aldehyd erhielten. Dieser wird als ein Chloracetin angesehen, welches isomer mit dem des Glykols ist. Doch hält es Vf. für richtiger, sie einfach als Reductionsproducte aufzufassen. (C. r. **83**. 745.)

L. v. Pieverling, Beitrag zur Kenntniss der *Selenverbindungen*. Die Beobachtungen des Vfs. vervollständigen die Parallele zwischen den Elementen Selen, Tellur u. Schwefel und bringen für die jeweilige Zwei- beziehentlich Vierwerthigkeit des Selens neue Belege. *Diäthylmonoseleniat*, $Se(C_2H_5)_2$, *Triäthylselenjodid*, $Se(C_2H_5)_3J$, *Triäthylselenhydroxyd*, $Se(C_2H_5)_3OH$, *Triäthylselenchlorid-Platinchlorid?* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1469.)

H. D. Krusemann, Ueber die *Reduction der Lävulose*. Nachdem es Linnemann gelungen war, aus Invertzucker durch Behandlung mit Natriumamalgam Mannit zu erhalten, stellte Dewar die Frage auf, ob bei diesem Versuche der Mannit aus der Glykose, aus der Lävulose oder aus diesen beiden entstanden war. Weil nun später Dewar, Bouchardat und Krecke (1872) dieselben Versuche mit Glykose und mit invertirtem Zucker wiederholt haben und alle Mannit erhielten, keiner aber mit reiner Lävulose experimentirt hat, so schien es nicht unwichtig zu entscheiden, ob auch Lävulose zu einem sechswerthigen Alkohole reducirt werden könne. Es hat sich ergeben, dass die durch Reduction von Lävulose und von Glykose erhaltenen sechswerthigen Alkohole unter sich und mit Mannit identisch sind. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1465.)

B. Tollens, Ueber das *specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers*. In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand (S. 420) hat Verf. angegeben, dass Traubenzucker von dreierlei Herkunft nur in wässeriger Auflösung dieselbe Drehung und zwar eine solche von ca. 48° für das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, und von ca. 53° für das Anhydrid gegeben habe, was freilich mit einigen der zahlreichen Angaben der Literatur stimmt, aber nicht mit allen und zwar nicht mit den neuesten Untersuchungen. Die Frage, ob die Drehung, welche der Traubenzucker auf das polarisirte Licht ausübt, eine für alle Concentrationen constante ist, oder ob sie mit der Stärke der Lösung wechselt, liess Verf. in seiner ersten Abhandlung offen, weil er speciell bei sehr verdünnten Lösungen nicht genügende Sicherheit gegen Beobachtungsfehler, welche hier grossen Einfluss äussern, fand. Er hat seitdem neue Versuchsreihen mit grösseren Mengen völlig reinen Traubenzuckers, welcher aus Marquart'schem reinen Stärkezucker durch zahlreiche mühsame und sorgfältige Krystallisationen gewonnen war, angestellt, und diese Versuche mit verschiedenen successive gewonnenen Krystallisationen haben seine früheren Angaben bestätigt, denn in Concentrationen von 3 Grm. bis gegen 10 Grm. Glykose auf 100 C.-C. Lösung schwankt die Drehkraft wenig (höchstens $^1/_4$—$^1/_2$°) und bleibt in grosser Nähe der von ihm früher angegebenen Zahlen. Bei Verstärkung der Lösungen nimmt das Drehungsvermögen nicht ab, sondern merklich zu, und zwar ist es z. B. bei einer Lösung, welche 10,2216 Gewichtsproc. Traubenzuckerhydrat enthält, 48,12° für das Hydrat und 52,93° für das Anhydrid, bei einer 20,4832 p. c. haltenden 48,5° und 53.34°, bei einer 34,7753 p. c. haltenden 48,705° und 53,57° etc., bis bei 90,8722 procent. Gehalte der Lösung die Drehung auf 52,39° für das Hydrat und 57,63° für das Anhydrid gestiegen ist. Beim graphischen Aufzeichneng dieser Daten erhält man eine regelmässig ansteigende Curve und auf bekannte Weise die Formel:

$$(\alpha)\,D = 47{,}86558° + P\,0{,}005515 + P^2\,0{,}00038788,$$

mit welcher man für jede Concentration die dieser zukommende Drehungsgrösse des in der Lösung enthaltenen Traubenzuckers erhält, und zwar sind die Differenzen der berechneten und der wirklich beobachteten Grössen von $(\alpha)\,D$ höchstens 14 Minuten, somit verschwindend. Mit dieser Formel berechnet sich für das Traubenzuckerhydrat in 100-proc. Lösung oder im festen Zustande $(\alpha)\,D = 53{,}30°$ und für das Anhydrid $(\alpha)\,D = 58{,}63°$, was merklich genug von früheren Beobachtungen abweicht, übrigens im Einklange mit den Erfahrungen an anderen optisch activen Stoffen steht. Verf. ist beschäftigt, auch den Rohzucker in die Untersuchung zu ziehen, obgleich nach Arndtsens neuester Untersuchung die Constanz seines Drehungsvermögens anzunehmen ist. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beilage 87; Ber. Chem. Ges. **9**. 1531.)

Ant. Fleischer, Zur Frage über die *Structur der Cyansäureverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1459.)

M. Nencki, Entgegnung in Bezug auf die *Constitution der Guanamine und der Cyansäure* gegen Claus, S. 709. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1552.)

J. H. Jäger, Ueber das *Verhalten des Melams gegen Schwefelsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1554.)

E. Gessner, Ueber die *erschöpfende Einwirkung des Broms auf einige aromatische Körper*: Benzol, Toluol, Azobenzol, Phenol, Naphtalin und Diphenylamin. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1505.)

G. Ruoff, Ueber die Ergebnisse einer *erschöpfenden Chlorirung aromatischer Sub-*

stanzen. Folgende Kohlenwasserstoffe wurden nach dieser Richtung hin untersucht: Diphenylmethan, Diphenyltrichloräthan, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Terpentinöl, Diphenyl, Azobenzol, Anilin, Diphenylamin, Triphenylamin, Tribenzylamin, Phenol, Kresol, Thymol, Resorcin, Pyrogallussäure, Anisol, Phenetol und Campher. — Die Uebersicht der bisher gewonnenen Resultate führt zu der Annahme, dass fast alle sogenannten aromatischen Substanzen bei erschöpfender Chlorirung *Perchlorbenzol* oder eventuell *Perchlordiphenyl* liefern werden; eine Ausnahme hiervon dürften einige sehr sauerstoffreiche Körper bilden, indem bei solchen durch den Sauerstoff eine Zertrümmerung aller aromatischen Kerne veranlasst werden kann, so dass in derartigen Fällen ausser Kohlensäure nur Chlorkohlenstoffe der Fettreihe entstehen. (Ber. Chem. Ges. 9. 1483.)

E. Fischer, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen.* Zur Darstellung organischer Hydrazinverbindungen sind bisher zwei allgemeine Methoden bekannt. Die eine beruht auf der Reduction der Griess'schen Diazokörper und wird mit Vortheil zur Gewinnung der primären Hydrazine der aromatischen Gruppe benutzt. Die zweite Methode besteht in der Reduction der den secundären Aminen entsprechenden Nitrosamine; sie ist anwendbar bei den meisten Imidbasen aus der aromatischen, fetten und Alkaloidgruppe. Aus dem Diphenylamin erhält man durch dieselbe Reaction ein *Diphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2N_2H_2$, welches als Isomeres des Hydrazobenzols ein besonderes Interesse verdient und als leicht zu beschaffendes Material ausführlicher untersucht wurde. Zur Darstellung desselben wird die alkoholische Lösung des Diphenylnitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaction die von dem Zinkstaube abfiltrirte Lösung eingedampft und schliesslich die Hydrazinbase durch conc. Salzsäure ausgefällt. Das durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigte Salz hat die Zusammensetzung $(C_6H_5)_2.N_2H_2.HCl$. Die freie Base bildet ein hellgelbes, nur theilweise unzersetzt flüchtiges Oel. Ihre Structur entspricht der Formel $(C_6H_5)_2N—NH_2$. Sie ist isomer mit dem Hydrazobenzol, $C_6H_5.NH—NH.C_6H_5$, zu welchem sie etwa in demselben Verhältnisse steht, wie die Aethyliden- zu den Aethylenverbindungen. Diesem Unterschiede der Constitution entsprechen noch folgende Reactionen. Das Hydrazobenzol wird durch Mineralsäuren in Benzidin, durch oxydirende Agentien in Azobenzol umgewandelt. Das Diphenylhydrazin bildet mit Säuren beständige Salze; mit Oxydationsmitteln, z. B. K_2CrO_4 oder $KMnO_4$ in saurer Lösung behandelt, liefert er stickstoffhaltige, complicirte, blauviolette Farbstoffe. Beim Hydrazobenzol lässt sich kein weiteres H etwa der stickstoffhaltigen Gruppen durch Säure- oder Alkoholradicale ersetzen; bei dem Diphenylhydrazin gelingt dies mit der grössten Leichtigkeit; durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung der Base entsteht ein Benzoylderivat von der Formel $(C_6H_5)_2N—NH.CO.C_6H_5$; mit Bittermandelöl verbindet dieselbe sich unter starker Wärmeentwickelung und Austritt von Wasser zu dem Körper $(C_6H_5)_2.N—N.CH.C_6H_5$.

Am interessantesten für die Theorie der Hydrazinbasen aber ist das verschiedene Verhalten beider Substanzen gegen salpetrige Säure. Während das Hydrazobenzol nach älteren Versuchen von **Baeyer** hierbei ein Nitrosoderivat liefert, welchem höchst wahrscheinlich die Formel $C_6H_5(NO)N—NH.C_6H_5$ zukommt, wird das Diphenylhydrazin unter denselben Bedingungen glatt in das Nitrosamin zurückverwandelt, wobei gleichzeitig beträchtliche Mengen Stickoxyd entstehen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N—NH_2 + 2HNO_2 = (C_6H_5)_2N—NO + N_2O + 2H_2O.$$

(Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beil. 85.)

E. Nölting, Ueber die *Gesetzmässigkeiten bei der Substitution des Benzols.* 1. Wenn sich an der mit 1 bezeichneten Stelle eine neutrale, basische oder schwach saure Gruppe befindet, wie CH_3, Cl, Br, J, NH_2, OH, so entstehen durch Einwirkung von Cl, Br, J, HNO_3 und H_2SO_4 als Hauptproduct Para-1,4-Derivate, neben wechselnden, aber immer geringeren Mengen von Ortho-1,2-Derivaten. — 2. Befindet sich jedoch in 1 eine saure Gruppe NO, COOH, SO_3H, so entstehen durch Einwirkung derselben Agentien hauptsächlich Meta-1,3-Derivate, neben kleinen Mengen von solchen der Ortho-1,2 und Para 1,4-Reihe.

Die Gruppen $COOC_2H_5$, COH, CO—CH_3, SO_2—C_6H_5 verhalten sich, insoweit sie studirt sind, wie die sauren Gruppen COOH und SO_3H; CH_3—COOH, CH_2—CH_2—COOH und CH=CH—COOH dagegen wie dies neutrale CH_3; CN scheint in der Mitte zwischen diesen beiden Kategorien zu stehen. Die weitere Substitution gehorcht folgenden Gesetzmässigkeiten:

Sei ein Biderivat, C_6H_4, A.B. Beim Eintritte eines dritten Atoms oder einer Atomgruppe bethätigen sowohl A wie B ihren orientirenden Einfluss, und diejenige, deren Einfluss prädominirend ist, wird C seinen Platz anweisen; ebenso wird es für ein viertes Atom sein, etc. Aus den bis jetzt beobachteten Thatsachen ergiebt sich Folgendes:

1. Wenn A die Gruppe OH ist, so übt sie den orientirenden Einfluss auf alle neu eintretenden Gruppen aus, Cl, Br, J, SO_3H, NO_2; einerlei was B war, das Cl, Br, J, NH_2, NO_2, COOH, SO_3H sein konnte.

2. Wenn A die Gruppe NH_2, so übt sie meist den prädominirenden Einfluss aus, wenn B eine andere Gruppe als OH war.

3. Wenn A eine andere Gruppe als OH und NH_2 war, so sind verschiedene Fälle zu unterscheiden.

a. A und B waren in der 1,4 oder 1,2 Stellung, so üben sie gleichzeitig den orientirenden Einfluss aus. — b. Wenn A und B in der 1,3 Stellung waren, so findet die weitere Substitution so Statt, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. Wenn in diesem Falle eine der beiden Gruppen neutral war, die andern sauer, so muss man die neutrale Gruppe in 1 annehmen.

Es geht also, wenn A und B in 1,4 waren, die neue Gruppe in 2 und die folgende in 6; wenn A und B in 1,2 wären, die nächste in 4 und gleichzeitig in geringerem Maasse in 6; eine vierte Gruppe bildet sodann aus diesen beiden ein 1,2,4,6 Derivat. — Ein 1,3-Derivat verhält sich bei weiterer Substitution, wie gesagt, wie ein Monosubstitutionsproduct. (Mon. scient. 1876. 823; Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beil. 86.)

E. Nölting, Ueber die *Einwirkung schmelzenden Kalis auf Orthochlorphenol.* Vf. hat die Einwirkung schmelzenden Kalis auf Orthochlorphenol einer erneuten Untersuchung unterzogen. Uebereinstimmend mit Faust und Müller erhielt er *Brenzcatechin*, jedoch stets daneben gewisse Mengen Resorcin. Bei andauerndem Schmelzen vermehrt sich die Menge des Resorcins, jedoch ist es nicht möglich, das Chlorphenol glatt in Resorcin überzuführen. Einmal gebildetes Brenzcatechin geht durch Schmelzen nicht in Resorcin über. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beil. 87.)

J. Piccard und **A. Humbert,** Ueber eine *Resorcindisulphosäure.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1479.)

J. J. van Renesse, Ueber die *Einwirkung von Silbernitrat auf Benzyljodid.* Hierbei entwickeln sich rothe Dämpfe von NO_2, welche indess secundärer Bildung sind; es entsteht nämlich NO, welches sich durch den Sauerstoff der im Apparate vorhandenen Luft zu NO_2 oxydirt. Dieser Vorgang spricht für die Schreibweise der salpetrigen Säure: H—O—N=O. Der nach Abspaltung von NO frei werdende Sauerstoff wirkt oxydirend und erzeugt Benzaldehyd; auch Benzoësäure konnte nachgewiesen werden. Das Auftreten von Nitrobenzol konnte Vf. nicht beobachten. Neben der Benzoësäure scheint sich noch eine andere Säure zu bilden, da das Reactionsproduct mit Wasserdampf überdestillirt und nach Entfernung des Bittermandelöls eine wässerige, stark sauer reagirende Flüssigkeit lieferte, in welcher Kalkwasser eine dunkelgelbe Färbung hervorrief. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1454.)

Chr. Göttig, Ueber *zwei Aethylderivate der Salicylsäure:* Salicylsäuremonoäthyläther und Salicylsäurediäthyläther. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1473.)

Ed. Lippmann und **J. Hawliczek,** Ueber das *künstliche Bittermandelöl.* Die Vff. verglichen das aus Toluol dargestellte (von Wilhelmi in Leipzig bezogene) Bittermandelöl mit dem natürlichen und fanden, dass beide in chemischer und physikalischer Hinsicht wirklich identisch sind. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1461.)

Ed. Lippmann und **J. Hawliczek,** Ueber das *Nitrobenzoyl.* Die Verfasser nitrirten Bittermandelöl und beschreiben die Umstände, unter denen dies gelingt. Hierbei entstanden kleine weisse bei 58° schmelzende Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_6H_4(NO_2)COH$, welche als der Aldehyd der Metanitrobenzoësäure zu betrachten sind, da sie bei der Oxydation diese letztere liefern (Beilstein und Kuhlberg). Ausserdem gewann man noch ein Oel, $C_7H_5(NO_2)O$, welches als ein Nitrosubstitutionsproduct des Bittermandelöls anzusehen ist. Bei dieser Oxydation giebt es Benzoësäure und Salpeters.: $C_7H_5(NO_2)O + O + H_2O = NO_2H + C_7H_6O_2$. Da die drei theoretisch denkbaren Nitroaldehyde, Meta-, Para- und Orthonitrobenzoylwasserstoff, wenn die Substitution im Benzolkerne erfolgt, bei der Oxydation die drei entsprechenden Meta-, Para- u. Orthonitrobenzoësäure liefern müssten, so ist die Substitution der Nitrogruppe in der Seitenkette erfolgt, weshalb $C_6H_5C(NO_2)O$ als rationelle Formel dieser Substanz, für welche Verf. den Namen *Nitrobenzoyl* vorschlägt, zu betrachten ist. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1463.)

J. J. van Renesse, Ueber die *Einwirkung von Cyankalium auf die beiden isomeren Orthonitrometabrombenzoësäuren.* In alkoholischer Lösung wirkt Cyankalium auf beide Säuren. Die sogenannte β-Verbindung reagirt bei viel niedrigerer Temperatur als die α-Säure. Verf. hat die Einwirkung für beide Körper allein durch das Auftreten einer reichlichen Mengen Ammoniumcarbonat und salpetriger Säure constatirt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1453.)

A. Michaelis, Ueber *aromatische Arsenverbindungen.* Quecksilberdiphenyl u. Arsenchlorür wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, und beim Erhitzen am Rückflusskühler vollendet sich die Reaction. Es bilden sich so Monophenyl und Diphenylarsenchlorid. Beide addiren leicht ein Molekül Chlor, indem das flüssige Monophenylarsentetrachlorid und das feste Diphenylarsentrichlorid entstehen. Durch Behandeln der letzteren Chloride mit Wasser entstehen die entsprechenden Arsinsäuren, Monophenylarsinsäure, $C_6H_5AsO(OH)_2$, und Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2As(OH)$, welche beide leicht und schön krystallisiren. (Tagebl. der 49. Naturf.-Versamml. 1876. 112; Ber. Chem. Ges. **9.** 1566.)

E. Gessner, Zur Kenntniss der *Naphtalinsulphinsäuren*: α- u. β-Naphtalinsulphinsäure und deren Salze. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1500.)

O. Hausamann, Ueber einige *Derivate der α- und β-Naphtoësäure*: β_2 = Naphtoësäureanhydrid, $\alpha\beta$-Naphtoësäureanhydrid, β_2 = Dinaphtylketon, Brom-α-Cyannaphtalin, Brom-β-Cyannaphtalin, Brom-α-Naphtoësäure, Brom-β-Naphtoësäure, Monobromnaphtoësäuren: a. aus den Silbernaphtoaten mit Bromdämpfen, b. aus den Naphtoësäuren durch Erhitzen mit Brom und Wasser, c. aus den Naphtonsäuren in Eisessiglösung mit Brom; Tribromirte β-Naphtoësäure, tetrabromirte α- und β-Naphtoësäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1513.)

Böhm und **Serck**, Beiträge zur Kenntniss der *Alkaloide der Stephanskörner (Delphinium staphysagria)*. Die Vff. machen Mittheilung über die physiologischen Wirkungen des *Delphinins* und des *Staphysagrins*. (Arch. f. exp. Path. **5**. 311; Med. C.-Bl. **14**. 809.)

E. v. Gerichten, Ueber das *Apiol* oder den sog. *Petersiliencampher*. Dasselbe wurde von Trommsdorff durch Extraction der Samen mit Weingeist, Destillation und Digestion des Rückstandes mit Aether erhalten. Es bildet sehr lange weisse spröde Nadeln mit schwachem Petersiliengeruche, schmilzt bei 30° C. und siedet bei 300°; spec. Gew. 1,015. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Diese Angaben rühren zum Theil schon von früheren Forschern (Blanchet und Sell, Lindenborn) her. Vf. studirte das Verhalten dieses Körpers und führte eine Analyse aus. Er fand im Mittel 65,4 C und 5,5 H, leitet indess keine Formel daraus ab, da ihm die Anhaltspunkte für die Moleculargrösse fehlen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1477.)

A. Heynsius, Ueber *Serumalbumin* und *Eieralbumin* und ihre Verbindungen. (Vergl. S. 630.) Der erste Abschnitt der vorliegenden Abhandlung beschäftigt sich mit der Frage, ob es möglich ist, Eiweisslösungen völlig von Salzen zu befreien und ob es gelingt, durch Dialyse Eiweisslösungen herzustellen, welche beim Kochen nicht gerinnen. Verf. verneint beide Fragen. Eine gewisse Menge unlöslicher Salze lässt sich nicht entfernen und eine neutrale möglichst salzfreie Lösung wird beim Kochen trüb. Auch Schmidt hat kürzlich die Möglichkeit, alle unlöslichen Salze zu entfernen, hervorgehoben. Der Verfasser ist geneigt, auch eine gewisse Menge löslicher Salze als stets in der Eiweisslösung vorhanden anzunehmen; er weist darauf hin, dass die Alkalien sehr leicht dem grösseren Theile nach unter die unlöslichen Salze gerathen können, und hält die Aschenmenge, die Schmidt erhielt, für zu klein zur Entscheidung dieser Frage. Was das Ausbleiben der Gerinnung bei den gereinigten Lösungen betrifft, so leitet Vf. dasselbe von der nicht vollkommenen Neutralität der Flüssigkeit ab und führt zum Beweise für die Richtigkeit dieser Ansicht Versuche an, welche zeigen, wie ausserordentlich geringfügig der Gehalt an Säure oder Alkali nur zu sein brauche, um die Gerinnung zu verhindern, wie übrigens Schmidt auch schon früher gezeigt hat. In Bezug auf das Verhalten vollkommen neutraler Lösungen macht Schmidt einen Unterschied zwischen Gerinnung und Opalescenz, der vom Verf. nicht anerkannt wird. Dieser ist der Ansicht, dass man kein Recht habe, das Albumin eine in Wasser lösliche Eiweissart zu nennen, da man keine Lösung herstellen kann, die nur Albumin und Eiweiss und nichts weiter enthält; Vf. sieht vielmehr in der That das Albumin als mit phosphorsaurem Kalk und Magnesia verbunden an und beschreibt folgende Eigenschaften dieser Verbindung: 1. Dieselbe wird durch Säure und Alkalien zersetzt, das Albumin bleibt dabei in Lösung und fällt beim Neutralisiren aus. 2. Sie reagirt sauer. 3. Die Verbindung wird durch Erwärmen bereits bei niedriger Temperatur zum Theil zersetzt. Das dabei sich ausscheidende Albumin ist nicht coagulirt, denn es löst sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auf. 4. Vermischung mit Neutralsalzen drückt die Temperatur, bei welcher Trübung eintritt, in die Höhe.

Einfluss der Alkalien auf Serum- und Eieralbumin. Verf. unterscheidet 4 Grade der Löslichkeit des ausgefällten Albumins: 1. Löslichkeit in neutralen Salzen bei jedem Gehalte. 2. Bei mittlerem Gehalte. 3. In verdünnten Säuren u. Alkalien. 4. In starken Säuren und Alkalien. Wenn man dialysirtes Eiweiss mit Alkali in steigender Menge kocht, so durchläuft das Albumen alle diese Löslichkeitsgrade. Die Gegenwart von Salzen erschwert die Einwirkung des Alkalis auf das Eiweiss (vergl. Schmidt), sodass grössere Quantitäten davon erforderlich sind, um das Eiweiss in Lösung zu erhalten, wie beim dialysirten Eiweiss. Der Gehalt des Blutserum an Alkali ist gross genug, um eine mit 9 Vol. Wasser vermischte Lösung beim Erhitzen vollkommen klar bleiben zu lassen. Durch Kohlensäure oder andere schwache Säuren erhält man aus der erkalteten Lösung einen Niederschlag, welcher in schwacher Kochsalzlösung vollkommen löslich ist.

Einfluss der Säuren auf Serum- und Eieralbumin. Derselbe ist dem der Alkalien vollkommen gleich. Die Quantitäten von Säure, welche hinreichen, um ein Klarbleiben der Eiweisslösung beim Kochen zu bewirken sind ausserordentlich gering. Die Coagulation des Albumins von 2 C. C. dialysirtem Blutserum wird bei 10facher Verdünnung verhindert durch 2 C.-C. einer $^1/_{100}$ Normalsalzsäure oder Salpetersäure, durch 2,5 C.-C. einer ebensolchen Schwefelsäure oder Phosphorsäure, 3 C.-C. Oxalsäure oder Essigsäure. Der auflösende Einfluss der Säure wird durch Gegenwart von neutralen Salzen beeinträchtigt, ebenso wie bei den Alkalien.

Hieran knüpft Vf. noch einige weitere Bemerkungen. 1. Durch Einleiten von Kohlen-

säure oder Ansäuern mit Essigsäure nach 10fachem Verdünnen erhält man aus Rinderblutserum nur etwa 0,8 p. c. Paraglobulin; weit mehr, nämlich bis 1,85 p. c. aus dialysirtem Eiweiss und zwar scheidet sich ein Theil dann von selbst aus, ein anderer fällt nach Säurezusatz. Die Ursache für diese Erscheinung liegt darin, dass das an Alkalien gebundene Albumin des Serums auch in Salzen sehr leicht löslich ist. 2. Die ganze Albuminmenge wird durch zinkhaltiges Wasser gefällt. 3. Das verschiedene Verhalten des dialysirten und nicht dialysirten Eiweiss zu Metallsalzen, das Schmidt beobachtet hat, führt Verf. auf die mehr oder weniger vollständige Entfernung des an Alkali gebundenen Albumins zurück.

In 5 umfangreichen Tabellen ist das Verhalten von Blutserum und Hühnereiweiss mit und ohne Kochsalzzusatz zu Säure von verschiedener Concentration erläutert. (Pflüg. Arch. **12**. 549; Med. C.-Bl. **14**. 795)

Balard, Pasteur und **Wurtz**, Ueber die *zur Bestimmung fremder Farbstoffe im Weine gebräuchlichen Methoden*. Diese Arbeit ist ein umfangreiches Gutachten, welches die Genannten in Folge eines Rechtsstreites zu erstatten hatten. (Bull. Soc. d'Enc. [3] **3**. 541.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Böhm, Ueber *Absorption von Kohlensäure durch vegetabilische Zellwand*. Bringt man grüne Zweige von Ligustrum vulgare oder anderen Pflanzen bei Lichtabschluss in einer Absorptionsröhre in atmosphärische Luft, so wird unter bedeutender Contraction des angewendeten Gasvolumens Kohlensäure gebildet. Setzt man die Apparate dann dem vollen Tageslichte aus, so stellt sich das ursprüngliche Gasvolumen wieder her. Diese schon von Saussure besonders bei Fettpflanzen beobachtete Erscheinung ist jedoch nicht allein durch Absorption von Kohlensäure durch den flüssigen Zellinhalt, sondern vorzüglich durch Aufspeicherung des genannten Gases in der Zellwand bedingt. Bei 100°C. getrocknete Zweige absorbiren anscheinend sogar mehr Kohlensäure als frische Zweige. Während aber bei letzteren das absorbirte Gas durch Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff verhältnissmässig schnell ausgetrieben wird, geschieht dies bei ersterem, wohl ähnlich wie bei der Kohle, nur langsam. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 101.)

J. Böhm, Ueber den *aufsteigenden Saftstrom u. den Abschluss lebender Zellen gegen äussere Einwirkungen*. Die Gefässe des gesunden Holzes fungiren als Athmungsorgane; die Zusammensetzung der in demselben enthaltenen Luft variirt demnach in hohem Grade mit der Vegetationsintensität der Versuchspflanzen. Die Annahme, dass das Saftsteigen an der inneren Oberfläche der Gefässwandungen erfolge, wird von dem Verfasser als ebenso unzulässig erklärt, wie die endlich wohl als aufgegeben zu betrachtende Hypothese, dass sich dasselbe ausschliesslich in den Zellwänden vollziehe. Der Verf. hält seine bereits vor 15 Jahren ausgesprochene Ansicht, dass das Saftsteigen im Wesentlichen nichts als eine Function der Transpiration, der Elasticität der Zellwände und des Luftdruckes sei, zur Erklärung aller diesbezüglichen Erscheinungen für vollkommen ausreichend. Die Gefässe der Aststumpfe und des sich in Brennholz verwandelnden Splintes füllen sich, mit sehr wenigen Ausnahmen von Seite der Nachbarzellen entweder mit Thylen (Amentaceen, Moreen etc.) oder mit einer gummi- oder harzartigen Substanz (Rosifloren, Berberideen etc.). Ob das eine oder das andere geschieht, hängt von der chemischen Natur des durch die Poren erfolgenden Ergusses in die Gefässe ab. Bei den Coniferen erzeugen die Zellen des in Folge irgend einer Ursache erkrankten Holzes grosse Mengen von Terpentin. Bei Robinia und Morus erfolgt die Bildung von Zellen in den Gefässen schon sehr frühzeitig. (Tagebl. der 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 114.)

J. Böhm, Ueber die *Aufnahme von Wasser- und Kalksalzen durch die Blätter*. Trotz einigen gegentheiligen Behauptungen ist die Meinung vorherrschend, dass die Pflanzen mittels der Blätter kein Wasser aufnehmen können. Diese Ansicht, deren Consequenzen von hoher Bedeutung sind, ist jedoch grundfalsch: abgeschnittene Blätter der Feuerbohne, welche mehr als zwei Drittel ihres Gewichtes durch Verdunstung verloren haben, werden wieder völlig frisch und turgid, wenn sie unter Wasser getaucht werden. An der Luft welken sie aber dann auffallend schneller als das erste Mal. Wird von einem durch ein Stengelstück verbundenen Blattpaare das eine Primordialblatt unter Wasser getaucht, so kann das an der Luft verweilende wochenlang frisch erhalten werden, wenn man das Versuchsobject unter eine Glasglocke in vollem Tageslichte zeitweise in kohlensäurehaltige Luft bringt. Nachdem die Wasseraufnahme der Pflanzen durch die Blätter erwiesen ist, kann es wohl auch kaum bezweifelt werden, dass dieselben durch ihre grünen Organe auch Salzlösungen imbibiren. Der directe Beweis hierfür kann leicht erbracht werden mit Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in destillirtem Wasser gezogen und mit ihren Stengeln u. Blättern wiederholt in Lösungen oder Emulsionen von Kalksalzen getaucht werden. Während Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in destillirtem Wasser cultivirt werden, über die ersten Keimstadien nicht hinauskommen, entwickeln sich dieselben bei der angegebenen Versuchsmethode bis zum völligen Verbrauche der Reservestoffe. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 114.)

Beilage S. 166.)

Ch. T. Kingzett, *Einwirkung von Alkohol auf das Gehirn.* (Chem. N. **34**. 158.)

E. Heiden, Ueber die *Verdaulichkeit der Schlickermilch beim Schweine.* (Tagebl. der 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 171.)

Külz, Beiträge zur Kenntniss des *Inosits*, bezüglich seiner physiologischen Wirkungen. (Marb. Sitzungsber. 1876. Nr. 4; Med. C.-Bl. **14**. 811.)

E. Salkowski, Ueber *Wirkung und Verhalten einiger schwefelhaltigen organischen Verbindungen im thierischen Organismus.* 1. Theil. (Virch. Arch. **66**. 315; Med. C.-Bl. **14**. 812; C.-Bl. 1876. 262.)

A. Zeller, Versuche über die *locale Wirkung des schwefelsauren Atropins.* (Virch. Arch. **66**. 384; Med. C.-Bl. **14**. 816.)

B. Tollens, Ueber die *Schädlichkeit mancher Gummigegenstände.* Veranlasst durch die Erkrankung eines Kindes, welches einen Gummigegenstand längere Zeit im Munde gehabt hatte, analysirte Vf. denselben und fand darin 60,58 p. c. Zinkoxyd; in zwei anderen Fällen fand er 62,64 und 57,68 p. c. Asche, welche zum grössten Theile aus Zinkoxyd bestand. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1542.)

C. Bolton, Ueber *Vorkommen von Vanadin im Uranoxyde.* Gelöstes Vanadin ist bekanntlich neben Uransalzen schwer nachzuweisen, indem die Reactionen der letzteren die des ersteren maskiren. Vf. giebt an, wann die Vanadinsäure neben Uransalze erkannt und gewonnen und wie Uransalze rein dargestellt werden. Das Rohmaterial war Uranammoniak aus Deutschland bezogen, wahrscheinlich böhmischen Ursprunges. Es war arsenhaltig. Um das Arsen zu entfernen, musste in heisser verdünnter HCl gelöst und die durch Wasserdämpfe heiss gehaltene Lösung durch SH gefällt werden. Der bräunliche Niederschlag enthielt neben Schwefelarsen die schon von Berzelius erwähnte Schwefelverbindung von Uranschwefelarsen. Mit kohlensaurem Ammoniak behandelt löst sich AsS_3 auf und letztere Verbindung bleibt als ein gelblichbraunes schmelzbares Pulver zurück. Die vom Schwefelarsen abfiltirte Flüssigkeit wird gekocht und mit NO_5 oxydirt. Ueberschüssiges Ammoniak fällt gelbes Uranammonium, welches gewaschen und mit kohlensaurem Ammoniak wieder gelöst wird. Das lebhaft zu kochende Filtrat wird jetzt Uranoxyd ausscheiden. Der Niederschlag, welcher zuletzt entsteht, giebt mit conc. HCl eine stark rothe Färbung, welche sofort wieder verschwindet und durch gebildete Vanadinsäure hervorgerufen wurde. Offenbar war das Uranoxyd mit vanadinsaurem Uranoxyde gemischt. Dieser zuletzt entstandene Niederschlag wird stark erhitzt, das grüne Uranoxyduloxyd mit verdünnter HCl behandelt und gut ausgewaschen. Die salzsaure Lösung war frei von Uran und enthielt Vanadinoxyd. Das grüne Uranoxyd in NO_5 gelöst, wurde durch sorgfältiges Auskrystallisiren als salpetersaures Uranoxyd erhalten. Die Mutterlauge war orangeroth gefärbt, indem sich vanadinsaures Uranoxyd aus der salpeters. Lösung als ein hellgelbes Pulver ausgeschieden hatte. Abfiltrirt kann dasselbe durch Schmelzen mit kohlens., salpeters. Natron etc. auf gewöhnliche Weise freie Vanadinsäure geben. Uranit von Colorado war frei von Vanadin, Joachimsthaler dahingegen enthält Vanadin. (Amer. Chemist. 1876. 363; Arch. Pharm. [3] **9**. 457.)

Fr. Field, Notiz über ein *neues Mineral* aus Cornwall. Dasselbe scheint noch gänzlich unbekannt zu sein. Die Härte desselben ist 3,5. Es ist löslich in verdünnter Salzsäure, verliert über 109° Wasser und wird bei Rothglühhitze glänzend schwarz. Es decrepitirt schwer. Die Analyse ergab die Formel $3FeO,P_2O_5,4H_2O$. (Chem. N. **34**. 147.)

A. H. Church, Ueber *Papierkohle* oder *Dysodil.* Vf. untersuchte eine Probe dieses Minerales, welches aus der Umgebung von Bonn stammte. Die Zusammensetzung desselben war 69,01 C, 10,04 H, 2,35 S, 1,70 N, 16,90 O (Chem. N. **34**. 155.)

7. Analytische Chemie.

J. Stolnikow, Ueber eine neue Methode für *quantitative Eiweissbestimmung im Harn.* Der eiweisshaltige Harn wird mit Wasser verdünnt, bis eine auf Salpetersäure im Reagensglase gegossene Probe eben noch einen nach 40 Secunden auftretenden weisslichen Ring giebt. Die Zahl der zur Verdünnung verbrauchten Wasservolumina + dem Volumen des Harns wird durch 250 dividirt; die erhaltene Zahl repräsentirt den Procentgehalt an Eiweiss. Die Relation ist durch Gewichtsbestimmungen festgestellt. (Petersb. med. Wochenschrift 1876; Med. C.-Bl. **14**. 811.)

R. Godeffroy, *Reagens auf Alkaloide.* (Vergl. 647.) Die Silicoduodeciwolframsäure bringt selbst in sehr verdünnten Alkaloidlösungen noch Niederschläge hervor. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass man damit noch bei Anwesenheit von $^1/_{15000}$ Atropinchlorid, $^1/_{50000}$ Chininchlorid oder $^1/_{300000}$ Cinchoninchlorid eine deutliche Trübung hervorrufen kann. Inwieweit diese Reaction sich zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide oder zu deren technischer Gewinnung oder endlich für den gerichtlichen Nachweis eignet, soll durch eine spätere Untersuchung festgestellt werden. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage 83.)

im Rohanthracen. Man bringt 1 Grm. Anthracen in einen mit Kühlrohr versehenen Ballon von 500 C.-C. Inhalt, setzt 45 C.-C. Eisessig zu u. erhitzt zum Sieden. Zu dieser Lösung, welche im Sieden erhalten wird, setzt man tropfenweise eine Lösung von 50 Grm. Chromsäure in 10 C.-C. Eisessig und 10 C.-C. Wasser. Die Hinzufügung letzterer Lösung nimmt 2 Std. in Anspruch. Hierauf erhält man die Flüssigkeit noch 3 Stdn. lang im Sieden, lässt dann das Gefäss 12 Stdn. lang stehen, mischt 400 C.-C. kaltes Wasser hinzu und lässt nochmals 3 Stndn. lang stehen. Der Niederschlag von Anthrachinon wird nun auf einem Filter gesammelt, zuerst mit reinem Wasser, dann mit siedender verdünnter Kalilauge und zuletzt wieder mit reinem heissen Wasser gewaschen. Das Chinon wird dann vom Filter in eine Schale gespritzt, das Wasser verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. In derselben Schale mischt man 10 Mal so viel rauchende Schwefelsäure von 68° B. (1,88 spec. Gew.) und erhitzt auf 100° 10 Minuten lang im Wasserbade. Die so erhaltene Chinonlösung wird in eine flache Schale gegossen und 12 Stdn. lang an einen feuchten Ort gestellt, um Wasserdampf zu absorbiren. Dann giesst man 200 C.-C. kaltes Wasser hinzu, sammelt den Niederschlag des Chinons auf dem Filter, wäscht zuerst mit reinem Wasser, dann mit siedender Kalilösung und zuletzt mit reinem heissen Wasser. Das Anthrachinon bringt man in eine Schale, trocknet bei 100° und wägt. Nach Verflüchtigung des Chinons durch Glühen der Schale bestimmt man den Rückstand an Asche. Die Differenz beider Wägungen giebt das Gewicht des Anthrachinons, woraus man den Rohanthracengehalt bestimmen kann. (Chem. N. **34.** 167.)

8. Technische Chemie.

Ferd. Fischer, Ueber die *zur Sodabildung erforderliche Temperatur* und die *Zusammensetzung der beim Leblanc'schen Processe entwickelten Gase.* Vf. hat hierüber Versuche in der von Heidenreich geleiteten chemischen Fabrik „Egestorff's Salzwerke" ausgeführt. Die Temperatur der Sodamasse wurde mit dem elektrischen Pyrometer von Siemens in derselben Weise bestimmt, als früher die Temperatur der Ultramarinöfen festgestellt wurde (s. d. Mittheil. von Ferd. Fischer in vorig. Nr.), die Zusammensetzung der Gase mittels des von Aron verbesserten Orsat'schen Apparates. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist besonders bemerkenswerth, dass nur ein Mal zweifelhafte Spuren Kohlenoxyd aufgefunden werden konnten.

Zeit	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
9 U. 10 Min.	16,9	—	5,1	78,0	—	Unmittelbar vor dem Ziehen d. Schmelze
9 30	9,3	—	12,6	78,1	—	5 Min. nachdem neu beschickt war; die Thür zum Vorwärmer offen
9 40	14,5	—	6,9	78,6	—	Thür geschlossen
9 50	14,7	—	6,9	78,4	—	
10 3	17,6	—	5,7	76,7	—	9 Uhr 53 Min. und 10 Uhr wurde die Schmelze umgearbeitet
10 12	16,7	—	5,7	77,6	—	
10 25	14,3	—	7,3	78,4	—	Unmittelbar vor dem Ziehen
10 45	—	—	—	—	713°	10 Uhr 35 Min. war neu beschickt
10 55	15,7	—	5,3	79,0	—	
11 15	18,1	—	3,3	78,6	779°	
11 30	—	—	—	—	874°	
11 45	15,8	—	6,1	78,1	932°	Etwa 10 Min. nach dem Umarbeiten der Schmelze und kurz vor dem Ziehen
12 28	13,1	—	9,0	77,9	—	10 Min. nachdem der Ofen neu beschickt war
12 36	15,3	—	5,8	78,9	—	
12 55	11,3	—	11,0	77,7	—	
1 10	14,3	0,2	7,6	77,9	—	Unmittelbar nach dem Schüren d. Feuers
1 30	15,5	—	6,9	77,6	—	10 Min. nach dem Umarbeiten d. Schmelze
1 36	13,6	—	8,3	78,1	—	
1 45	8,3	—	12,5	79,2	—	Ofen leer
2 —	14,8	—	6,2	79,0	—	Ofen frisch beschickt

(9 p. c. Asche). Hieraus werden 240 Kil. Rohschmelze erhalten. Bei der Herstellung derselben werden auf einem Treppenroste im Durchschnitte 96 Kil. Kohle verbrannt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1558.)

Ueber die Eigenschaften des salzarmen Albumins,

von

Dr. Hermann Haas,

Assistent der I. medicin. Klinik in Prag.

(Fortsetzung.)

Nach der Entfernung der löslichen neutralen Salze ist noch Alkali rückständig, und dieses ist im Stande, die Gerinnung beim Kochen zu verhindern. Erst zum Schlusse bleibt so wenig von ihm übrig, dass es nicht mehr ausreicht, nun bei der Siedehitze sämmtliches Albumin in Lösung zu erhalten. Damit stehen im Einklange, dass die Temperatur, bei welcher die Lösungen noch klar bleiben, mit der Dauer der Dialyse sinke, und ferner, dass die Menge des ausgeschiedenen Paraglobulins fortwährend zunimmt. Diejenigen Serum- und Eieralbuminlösungen, bei welchen Heynsius die Dialyse am weitesten getrieben hatte, die also nach seiner Meinung am besten dialysirt waren, trübten sich schon bei 50—55°. Kohlensäure oder eine andere verdünnte Säure bewirkten vor dem Sieden in diesen Lösungen keine Niederschläge, nach dem Sieden dagegen reichliche, von denen sich die aus Eieralbumin nicht, die aus dem Serum nur unvollkommen in Kochsalzlösungen lösten.

Aronstein hat ferner beobachtet, dass auch die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung beim Kochen und beim Alkoholzusatze klar bleibe. Heynsius ist der Meinung, dass Aronst. zu viel Essigsäure zugesetzt haben möge; denn salzarme Acidalbuminlösungen gerinnen beim Sieden nicht. Wie gering die Mengen Säuren sind, welche genügen, um Albumin beim Sieden in Lösung zu erhalten, zeigt Heynsius (a. a. O. **9**. 540) durch Versuche, aus denen folgt, dass für 20 C.-C. dialysirtes Eieralbumin unbekannten Gehaltes 0,7 C.-C. Normal-Essigsäure, für ebenso viel dialysirtes Serumalbumin 0,4 C.-C. erforderlich waren, um die Lösung beim Sieden klar zu erhalten, während das Eieralbumin mit 0,1 und 0,2 C.-C. Normal-Essigsäure bei 56° gerann, wie ohne Säure, beim Serumalbumin (Gerinnungstemperatur 58°) aber die Gerinnung bei um so höherer Temperatur eintritt (58, 70, 80°), je mehr Säure zugefügt war (0,1, 0,2, 0,3 C.-C.). Aehnliche Resultate erhielt Heynsius bei Anwendung von Salzsäure.

Minimale Quantitäten von Alkalien und von Säuren halten also das Albumin dialysirter Eiweisslösungen beim Erwärmen aufgelöst. Zwischen beiden extremen Fällen sieht man die Eiweisslösung beim Erwärmen gerinnen. Ist also, fragt Heyns. (a. a. O. **12**. 566) ein anderer Schluss möglich als dieser: „dass dialysirte Eiweisslösungen, wenn sie wirklich neutral sind, beim Sieden gerinnen, und dass das Ausbleiben der Gerinnung bei dialysirten Eiweisslösungen von der nicht vollständigen Entfernung des Alkalis abhängt?“

Das Verhalten zu Aether hängt nach Heynsius ausser von der Concentration der Albuminlösungen auch von dem Gehalte an Alkali u. Salzen ab. Beide Eiweissarten werden durch Aether gefällt, wenn der Gehalt an Alkali und Salzen unter ein gewisses Minimum sinkt. Im natürlichen Eieralbumin kommt viel weniger Alkali vor als in Blutserum und eben deshalb wird Eieralbumin durch Aether gefällt, Blutserum aber nicht.

Aus der Gesammtheit seiner Untersuchungen leitet nun Heynsius (a. a. O. **12**. 566) folgende Sätze ab:

Es ist unmöglich durch Dialyse salzfreies Albumin darzustellen; immer enthält dasselbe noch kleine Mengen von phosphorsaurem Kalk (Magnesia). Das „Albumin" ist daher keine an sich in Wasser lösliche Eiweissart, sondern eine in Wasser lösliche Verbindung eines (fällbaren) Eiweisses mit phosphorsaurem Kalk (Magnesia). Zwischen diesem an Kalkphospat gebundenen Eiweiss und dem an Alkalien gebundenen Eiweiss der natürlichen Eiweisslösungen besteht kein Unterschied (Globulin). Diese Verbindung wird bei wirklich neutraler Reaction der Lösung durch Erwärmen bereits in niederer Temperatur unter Ausscheidung von Eiweiss theilweise zersetzt, je reiner sie ist, bei um so niedrigerer Temperatur. Die niedrigste beobachtete Temperatur war 50°. Das Eiweiss, welches durch kurzes Erwärmen auf 50—60° ausgeschieden war, löst sich beim Abkühlen in der Flüssigkeit wieder auf; das beim Sieden ausfallende Eiweiss ist dagegen weder in der Flüssigkeit selbst noch auch in Salzlösungen löslich. Die das Albumin darstellende Verbindung von Globulin und Kalkphosphat wird auch zersetzt durch Alkalien sowie durch Säuren, in der Wärme schon durch kleine Mengen derselben; sehr kleine Mengen Alkali oder Säure bewirken zunächst nur eine Steigerung der Temperatur, bei welcher die Ausscheidung des Eiweisses Statt findet; bei Anwendung grösserer (aber immerhin noch kleiner) Mengen Alkali oder Säure bleibt aber das aus der Verbindung abgespaltene Eiweiss (als Proteïn) in Lösung. Diese Zersetzung ist nicht allein abhängig von dem relativen Verhältnisse zwischen Albumin einerseits und Alkali oder Säure andererseits, sondern auch vom Concentrationsgrade der Lösung; je verdünnter die Albuminlösung, desto mehr Alkali oder Säure wird von einer gleichen Menge Albumin erfordert, wenn Zersetzung eintreten soll. Auch nach energischer Dialyse gelingt es wenigstens beim Blutserum nicht, die Albuminlösung vollständig von einer kleinen Menge von an Natron gebundenem Eiweiss (Paraglobulin) zu befreien; dieses Alkali aber ist im Stande, sowohl das mit ihm als das mit dem Kalkphosphate verbundene Eiweiss beim Erwärmen, je nach der Menge der vorhandenen Natroneiweissverbindung, mehr od. minder vollständig in Lösung zu erhalten. Die Temperatur, bei welcher sich die Lösung trübt, wird nicht blos durch Zusatz kleiner Mengen Säure oder Alkali gesteigert, sondern auch durch Zusatz von Neutralsalzen. Die Lösung der möglichst reinen Verbindung von (fällbarem) Eiweiss mit dem Kalkphosphate (des Albumins) reagirt sauer. Natürliche Eiweisslösungen (Eiereiweiss, Blutserum) nehmen bei schneller Dialyse schon nach 24 Stdn. sauere Reaction an.

Ausser diesen umfangreichen Untersuchungen liegen noch einige kleinere über den in Frage befindlichen Gegenstand vor und zwar von Huizinga und von Winogradoff.

Dr. Huizinga (Pflügers Archiv 11. 392) unterwarf Eiereiweiss der Dialyse nach seiner Methode in strömendem Wasser. Das Eiweiss war vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Salzsäure möglichst genau, unter Vermeidung von Säureüberschuss, neutralisirt und darauf filtrirt worden. Im Dialysator wurde es flockig trübe. Im Filtrate waren noch auf 100 Thle. Eiweiss 0,35—0,56 Asche, welche Kalk, Eisen, eine Spur Magnesia, Phosphorsäure und eine Spur Chlor enthielt. Durch Kochen oder Zusatz von Alkohol gab diese Albuminlösung niemals mehr als eine Opalescenz, die sich deutlich von der gewöhnlichen flockigen Gerinnung unterschied.

Wurde die Flüssigkeit mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, so coagulirte sie beim Kochen, dagegen blieb sie klar, wenn der Lösung vor dem Kochen mehr Essigsäure hinzugefügt wurde. Wenn 5 C.-C. der zehnfach verdünnten Eiweisslösung 1 C.-C. 0,02 proc. Essigsäure erforderten zur Bildung eines flockigen Niederschlages, mussten 1 C.-C. 0,25 proc. Essigsäure (zu 5 C.-C. derselben Lösung) zugesetzt werden, um die Flüssigkeit beim Kochen klar zu erhalten.

Huizinga hat auch Beobachtungen angestellt, aus denen zu folgen scheint, dass

die zur Fällung (oder Lösung) beim Kochen nöthige Menge Essigsäure nicht in einem bestimmten Verhältnisse steht zur Menge des in der Lösung befindlichen Albumins, sondern abhängig ist von der Concentration der Albuminlösung der Art, dass um so mehr Essigsäure nöthig ist zur Fällung beim Kochen, und um so weniger zur Erhaltung der Lösung beim Kochen, je verdünnter die Eiweisslösung ist.

Winogradoff (Pflügers Arch. 11. 605) dialysirte auf das Vierfache verdünntes Eiereiweiss, das ohne vorherige Neutralisation filtrirt war. Als das Diffusat keine Chloride mehr enthielt, besass die Lösung noch schwach alkalische Reaction. Wurde eine solche Lösung mit so viel sehr verdünnter Essigsäure versetzt, dass sie durch Lackmustinctur violetroth wurde, so schied sie beim Erhitzen alles Eiweiss flockig ab.

Diese Eiweisslösungen enthielten noch sehr viele Salze (bis 3 p.c. des Albumins), welche aus kohlensauren Salzen, Chloriden und Erdphosphaten bestanden. Dass diese Lösungen gerinnungsunfähig gewesen sind, sagt Winogradoff nicht direct, doch scheint es nach seiner Darstellung so gewesen zu sein. Die mit ziemlich dickem deutschen Pergamentpapiere erhaltene Lösung trübte sich stets beim Kochen, im Gegensatze zu der mit geleimtem Papiere erhaltenen Lösung.

Besonders bemerkenswerth ist noch ein weiterer Versuch, in welchem der Aschengehalt auf das von Winogradoff beobachtete Minimum von 0,81 p. c. des Albumins herabgebracht worden war. Die noch schwach alkalische Lösung schied beim Erhitzen mit Essigsäure alles Albumin ab, aber sie zeigte auch für sich beim Kochen Gerinnung, ohne die geringste Spur eines fauligen Geruches zu besitzen.

Ich selbst habe eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt, um mir durch Dialyse möglichst salzfreies Albumin zu beschaffen, in der Absicht, den Drehungscoëfficienten derselben festzustellen. Einen Theil der Resultate habe ich bereits früher (Pflügers Archiv 12. 387 und 403) mitgetheilt. Weil mir damals, als ich die Versuche anstellte, nur die Angaben von Aronstein bekannt waren, hielt ich Anfangs meine Resultate, die gar nicht mit denen Aronstein's übereinstimmten, für unrichtig. Da sie aber trotz mehrfacher Modificationen unter sich übereinstimmten, habe ich sie nicht unterdrücken mögen. Ich gebe jetzt die damals erhaltenen Resultate, indem ich die ältere Publication nach meinen Aufzeichnungen ergänze, und die später hinzugekommenen Fälle mit aufnehme.

I. Versuche mit Eiereiweiss.

1. Eiereiweiss wurde geschlagen, durch ein Tuch gepresst u. sofort der Dialyse unterworfen. Als im Diffusat auch nach dem Eindampfen kein Chlor mehr nachweisbar war, wurde vom ausgefallenen Globulin abfiltrirt. Das Filtrat reagirte neutral, trübte sich stark beim Verdünnen mit Wasser durch Ausscheidung von Globulin. Auf 100 Thle. organ. Substanz waren 0,99 unorgan. vorhanden. Kochen verwandelte die Flüssigkeit in eine dicke Milch. Alkohol und Aether erzeugten in der Flüssigkeit Flocken, die sich aber aus der gleichfalls trüben Mischung nicht absetzten.

2. Geschlagenes Eiereiweiss wurde sehr stark mit Wasser verdünnt, dann zur Abscheidung des Globulins mit Kohlens. behandelt, die vom Niederschlage klar abgehobene Flüssigkeit ausfrieren gelassen und, nachdem sie so auf ein kleines Volum gebracht war, dialysirt, bis kein Chlor mehr überging. Die nun sehr trübe Flüssigkeit wurde auch bei wiederholtem Filtriren nicht klar, wohl aber, nachdem sie mit Kohlensäure behandelt worden war. Sie reagirte jetzt sauer, und enthielt auf 100 organ. 0,81 unorg. Substanz. Auch sie trübte sich beim Verdünnen mit Wasser. Beim Erwärmen trat in dieser Flüssigkeit Trübung auf bei 55°, die Trübung war sehr deutlich bei 56,8°, bei 58° war die Flüssigkeit undurchsichtig u. bei 59,6° ballte sich die Trübung zum Theil flockig zusammen; nach dem Erhitzen reagirte die Flüssigkeit noch sauer. Durch Kochen unter Zusatz von Essigsäure konnte das Eiweiss aus dieser Lösung so vollständig gefällt werden wie aus einer natürlichen Eiweisslösung. Alko-

hol, sowie Aether gaben in der ungekochten Flüssigkeit beträchtliche Niederschläge wie in 1.

3. Von dieser Flüssigkeit wurde ein Theil mit so viel Essigsäure versetzt, bis er vom flockigen Niederschlage klar abfiltrirte. Das jetzt saure Filtrat wurde durch Alkohol sowie durch Aether dickmilchig.

4. Eine Portion frisches Eiereiweiss wurde mit so viel Essigsäure versetzt, dass die Flüssigkeit schnell vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte. Nach der Dialyse war die Flüssigkeit schwach sauer und wurde durch Kochen und Alkoholzusatz stark milchig.

5. Eine Portion Eiereiweiss wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis der dabei entstehende Niederschlag nicht mehr zuzunehmen schien. Nach Entfernung allen Chlors durch Dialyse reagirte die Lösung noch sauer; auch nach abermaliger Dialyse mit der doppelten Menge Wassers konnte die saure Reaction nicht beseitigt werden. Die Flüssigkeit wurde deshalb mit kohlensaurem Natron neutralisirt, ein sehr geringer Niederschlag abfiltrirt und die Dialyse aufs Neue begonnen, wobei die Flüssigkeit wieder saure Reaction annahm und sich schwach trübte. Sie enthielt jetzt 1,67 p. c. der Trockensubstanz Asche (eine Spur Chlor und wenig lösliche Phosphorsäure; der unlösliche Theil der Asche enthielt Eisen, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und eine Spur Schwefelsäure). — Durch starken Alkohol wurde sie stark milchig getrübt, ohne Flocken abzusetzen; erst auf nachträglichen Zusatz von Kochsalzlösung entstanden Flocken.

6. Ein Theil dieser Flüssigkeit (5) wurde mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und wieder mit viel Wasser dialysirt. Zuletzt reagirte sie noch sehr schwach alkalisch. Alkohol trübte sie jetzt schwächer als vorher, Kochsalzlösung erzeugte aber in der alkoholhaltigen Flüssigkeit Flocken. Beim Kochen für sich trübte sich die Flüssigkeit nur milchig, beim Kochen nach Zusatz von Kochsalz aber unter Abscheidung von Flocken. Wurde in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, so nahm sie saure Reaction an und Alkohol fällte sie dann flockig, ohne dass sich jedoch die Flocken vollkommen absetzten; die Flüssigkeit, in welcher die Flocken sich befanden, war milchig. Bei erneuerter Dialyse nahm die durch die Kohlensäure hervorgerufene saure Reaction wieder ab.

7. und 8. Von geschlagenem und durch Tuch gepresstem Eiereiweiss wurde eine Portion sofort dialysirt, wobei sie saure Reaction annahm, dann mit Barytwasser alkalisch gemacht, filtrirt, mit Kohlensäure behandelt und das saure Filtrat abermals mit viel Wasser dialysirt.

Die andere Portion wurde gleich mit Barytwasser ausgefällt, filtrirt, mit Kohlensäure etc. wie die erste Portion behandelt. Auch sie wurde während der Dialyse sauer. Von Zeit zu Zeit wurden die Flüssigkeiten aus dem Dialysator genommen u. mit Kohlensäure behandelt, die entstandenen Trübungen abfiltrirt und die Flüssigkeiten wieder diffundirt. Da aber zuletzt bemerkt wurde, dass sich die Kohlensäureniederschläge wieder in der Kohlensäure lösten, wurde in die Lösungen so lange Luft geleitet, bis die neuerdings auftretenden Trübungen nicht mehr zunahmen, und dann filtrirt. Die eine Portion enthielt 0,51, die andere 0,83 p. c. der organischen Substanz an unorganischer. Beide Flüssigkeiten reagirten sauer. Beim Kochen trübten sie sich stark milchig, ohne dass sie beim Stehen den Niederschlag mehr als theilweise absetzten; die Flüssigkeit blieb stark getrübt. Wurde vor dem Kochen etwas Kochsalz zugesetzt, so schieden sich beim Kochen dichte Flocken ab und die Flüssigkeit zwischen ihnen war klar. Alkohol machte die Flüssigkeiten nur milchig trübe; Zusatz von Kochsalz bewirkte sofort flockige Ausscheidung. Aether gab gleichfalls nur eine milchige Trübung, während auf nachträglichen Zusatz von Kochsalz Flocken auffielen.

9. Durch Titriren mit Salzsäure von 0,1 p. c. wurde im Kleinen ermittelt, wie

Säure niederzuschlagen, das Eiweiss mit der berechneten Salzsäuremenge versetzt, filtrirt und diffundirt — 300 C.-C. gegen 80 Lit. Wasser. Die Flüssigkeit behielt am Ende noch schwach saure Reaction. Nachdem sie genau neutralisirt und wieder filtrirt war, wurde sie nochmals gegen 30 Lit. Wasser dialysirt. Sie reagirte wieder sauer und enthielt auf 100 organ. Substanz 1,39 unorganische. Kochen verwandelte die Flüssigkeit in eine starke Milch. Alkohol trübte sie milchig und auf nachträglichen Zusatz von Kochsalz entstanden Flocken.

II. Versuche mit Serumalbumin.

1.—3. Ganz frische Ascitesflüssigkeiten wurden zu verschiedenen Zeiten mit 10 Vol. Wasser verdünnt, mit Kohlensäure behandelt, filtrirt, ausfrieren gelassen u. dann länger als bis zur Entfernung der löslichen Salze dialysirt.

Die 1. Portion gab 0,167 p. c. der organ. Substanz unlösliche, wie bei den anderen Portionen aus Phosphorsäure, Eisen und einer Spur Kalk bestehende Asche. Sie reagirte sauer und wurde beim Kochen, sowie bei Zusatz von Alkohol und Aether milchig getrübt.

Die 2. Portion enthielt 0,325 der organ. Substanz Aschenbestandtheile u. reagirte neutral. Beim Kochen wurde sie milchig und es bildeten sich in der Milch flockige Massen; sie begann sich bei 60,6° zu trüben, bei 65,7° war sie durchaus trüb u. die Flocken erschienen bei 68°. Alkohol oder Aether trübte sie stark milchig. Wurde sie vor dem Kochen oder dem Alkoholzusatze mit etwas Salzlösung vermischt, so schieden sich aus klarer Flüssigkeit Flocken ab. Aber Aether bewirkte nach Zusatz von Salz nur eine unmerkliche Trübung.

Die 3. Portion reagirte schwach alkalisch und enthielt nur noch Spuren Asche. Kochen und Alkoholzusatz verwandelte sie in eine dünne Milch. Als sie nach dem Einleiten von Kohlensäure sauer geworden war, gab sie beim Kochen, sowie bei Zusatz von Alkohol oder Aether eine dicke Milch.

4. Ascitesflüssigkeit wurde mit der durch Titriren ermittelten, zur möglichst vollkommenen Fällung nothwendigen Menge Salzsäure versetzt und gegen das 120-fache ihres Volumens Wasser dialysirt. Nach dem Abfiltriren des ausgefallenen Globulins reagirte die Flüssigkeit schwach sauer. Sie enthielt auf die organische Substanz 1,06 p. c. Asche. Wasser erzeugte in ihr keinen Niederschlag. Alkohol ergab in trüber Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag, der erst auf Zusatz von Kochsalzlösung dichter wurde und sich absetzte. Aether bewirkte eine dichte Trübung, die nach Kochsalzzusatz wieder verschwand. Kochen verwandelt die Flüssigkeit in eine Milch; wurde vor dem Kochen Salzlösung hinzugefügt, so schieden sich Flocken aus klarer Flüssigkeit ab.

5. Ascitesflüssigkeit wurde behandelt wie 4. Die Flüssigkeit war neutral. Sie enthielt auf 100 organ. Substanz 0,8 p. c. Asche (wovon $^5/_7$ lösliche). Gegen Alkohol, Aether und Kochen verhielt sie sich wie 4. Wurde zu 5 C.-C. ein Tropfen Salzsäure 0,1 p. c. und dann Alkohol hinzugefügt, so blieb die Flüssigkeit klar. Dagegen gab der Alkohol einen flockigen Niederschlag, wenn zu 5 C.-C. der Flüssigkeit vorher ein Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt wurde, von welcher ein Volumen durch das gleiche Volumen Salzsäure 0,1 p. c. (beim Kochen) genau neutralisirt wurde.

6. Ascitesflüssigkeit, wie 4. und 5. behandelt. Reaction schwach sauer nach der Dialyse; enthält 0,74 p. c. der organ. Substanz anorganische (wovon $^3/_5$ lösliche). Beim Kochen und auf Zusatz von Aether verhält sich die Flüssigkeit wie 4. Alkohol bewirkt nur eine Opalescenz.

7. In dem folgenden, gleichfalls mit Ascitesflüssigkeit angestellten Versuche bin ich bedacht gewesen, alles fällbare Eiweiss aus der Flüssigkeit zu entfernen und habe

ausserdem die Dialyse so lange fortgesetzt, als ich glaubte wagen zu dürfen, ohne die Flüssigkeit wegen Eintritt von Fäulniss zu verlieren. Es wurde zunächst in abgemessenen Portionen ermittelt, wie viel Salzsäure von 0,1 p. c. zur Erzeugung des reichlichsten Niederschlages erforderlich war (auf 100 C.-C. Transsudat 125 C.-C. Salzsäure zu 0,1 p. c.), dann zu einer grösseren Menge Flüssigkeit die entsprechende Menge Salzsäure, aber von 1 p. c., hinzugefügt. Beim Umschütteln des Gemisches entwich viel Gas. Es setzte sich beim Stehen ein reichlicher flockiger Niederschlag ab, von welchem die Flüssigkeit abgehoben wurde. Diese reagirte sauer und war stark getrübt; bei längerem Durchleiten von Luft trübte sie sich noch mehr, setzte dann Flocken ab und filtrirte langsam und ziemlich klar. Von dem Filtrate wurden ungefähr 300 C.-C. gegen 80 Lit. Wasser dialysirt, wobei sich ein reichlicher flockiger Niederschlag absetzte. Die langsam filtrirende Flüssigkeit reagirte schwach sauer u. gab mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron in Salzwasser lösliche Niederschläge. Es wurde nun wieder diejenige Menge Natroncarbonatlösung ermittelt, welche im Filtrate den reichlichsten Niederschlag gab, durch ein Versehen aber zu dem gesammten Filtrate eine zehn Mal so concentrirte Lösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit reagirte jetzt stark alkalisch. Nachdem sie abermals gegen 30 Lit. Wasser dialysirt worden war, reagirte sie schwach sauer und nicht mehr alkalisch.

Sie wurde weder durch Alkohol gefällt noch durch Kochen coagulirt, sondern nur opalescirend. Sie filtrirte nicht ganz klar, die Trübung verschwand auf Zusatz einer Spur kohlensauren Natrons, Salzsäure von 0,1 p. c. erzeugte aber im Filtrate trotz der schon sauren Reaction derselben in Salzwasser lösliche Niederschläge. Zur Erzeugung des reichlichsten Niederschlages mussten zu 100 C.-C. 8 C.-C. HCl 0,1 p. c. gesetzt werden. Das Filtrat gab bei abermaliger Dialyse mit 30 Lit. Wasser nochmals einen Niederschlag von Globulin. Die von diesem getrennte Flüssigkeit war schwach opalescirend, reagirte weder sauer noch alkalisch. Sie enthielt in 100 C.-C. 0,98 Grm. Eiweiss, 0,072 Grm. in Alkohol und Aether lösliche Extractivstoffe. Auf die gesammte Trockensubstanz kamen 0,47 p. c. Asche, wovon nur $^1/_5$ unlösliche war.

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Verbesserung beim Chlorbereitungsprocesse nach Deacon, von Habenclever. (Franz. Patent.) — Vf. reinigt die aus den Sulphatöfen tretenden Gase, bevor er sie in den Zersetzungsapparat eintreten lässt (vergl. S. 586) dadurch, dass er sie durch einen Thurm leitet, welcher mit Fragmenten von alkalischen Chloriden oder einer anderen Substanz zur Absorption der Schwefelsäure gefüllt ist. Dieser Thurm wird auf 200—600°, je nach der Natur der angewandten Substanz, erhitzt. Die Gase passiren den Thurm von unten nach oben und kommen dann in den Deacon'schen Apparat. (Bull. Soc Chim. Par. [N. S.] **26**. 424.)

Vervollkommnung im Chlorbereitungsprocesse, nach Deacon. (Franz. Patent.) — An Stelle des Thons zur Bereitung der porösen Kugeln kann man andere Substanzen, namentlich die Röstrückstände der Pyrite anwenden. Ferner mischt man den Kupfersalzen oder den anderen activen Agentien Magnesia oder eines ihrer Salze zu; oder auch man wendet statt der eben genannten porösen Substanzen geradezu Magnesia selbst an. Weiter beschreibt Vf. ein Verfahren, um das Chlorwasserstoffgas von den Schwefelsäuredämpfen, welche es mitführt, zu befreien. Er leitet das Gas durch wässerige Salzsäure oder durch Chlornatrium. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 425.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N= 52. Chemisches 27. December 1876.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VII. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Eigenschaften des salzarmen Albumins, von Dr. Hermann Haas, Assist. der I. medic. Klinik in Prag. (Schluss.) — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Czechowicz, Ueber den *Einfluss, welchen die Natur der elektrischen Stromquelle auf das Aussehen von Gasspectren* ausübt. Vf. hat auf der russischen Naturforscherversamml. Zeichnungen vorgelegt, aus denen zu ersehen ist, dass in den Spectren Cl, CO, SiF_4 nicht nur die Anzahl, sondern auch die relative Stellung und das Aussehen der Spectrallinien variiren, je nachdem ein Inductionsapparat nach Ruhmkorff oder eine Holz'sche Elektrisirmaschine in Anwendung kommt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1598.)

A. Boillot, Notiz über die *dunkeln elektrischen Entladungen*. Die wichtigste Bedingung, welche zur Erzeugung dunkler Entladungen zu erfüllen ist, besteht darin, die Röhren für die Leitung der Elektricität genügend weit auseinander zu stellen, damit im Dunkeln auch nicht der geringste Lichtschein wahrzunehmen ist. Vf. beschreibt verschiedene Modificationen der gebräuchlichen Apparate. Zwei mit Graphit gefüllte Röhren liegen in entsprechender Entfernung parallel nebeneinander. In jede ist ein Platindraht eingeschmolzen, welcher mit dem Graphit in Berührung steht und äusserlich mit der Elektricitätsquelle in Verbindung gesetzt wird. Die Entladungen finden dann an der ganzen Länge der Röhren Statt. Die Gase, mit denen man experimentiren will, leitet man im langsamen Strome durch eine dritte Röhre, welche zwischen beiden liegt, oder man schliesst den Zwischenraum dadurch ab, dass man eine dritte Glasröhre auf u. eine vierte unter die beiden Graphitröhren legt und mit diesen fest verkittet, wodurch ein Zwischenraum entsteht, durch den man die zu untersuchenden Gase leitet. Endlich kann man auch beide Röhren in eine weitere stecken und diese in geeigneter Weise zum Durchleiten des Gasstromes präpariren. (C. r. **83**. 779.)

H. Kämmerer, Apparate zur *Entwickelung von Chlorammoniak und Salzsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1548.)

3. Anorganische Chemie.

Al. Naumann, *Verhalten von Brom und von Bromschwefel gegen Schwefelwasserstoff*. Thermische Untersuchungen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1574.)

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze* mit besonderer Berücksichtigung der von Kraut (1875. 595) gemachten Mittheilungen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1577.)

E. Reichardt, *Schwarzer Phosphor und Arsengehalt des käuflichen Stangenphosphors*. Eine Partie Phosphor in flachen Stücken war, ohne Wahrnehmung besonderer Umstände, in die schwarze Modification übergegangen; da einige Chemiker Arsengehalt als Ursache mit angeben, wurde die Prüfung auf diese Verunreinigung vorgenommen, jedoch war kein Arsen vorhanden. — Phosphor in Stangen, in letzter Zeit bezogen, ergab dagegen nicht weniger als 3,51 p. c. Arsen = As. Dieser arsenhaltige Phosphor besitzt allerdings eine weit geringere Haltbarkeit für die wachsähnliche gewöhnliche Modification. Sehr bald wird derselbe weiss oder bei einigermaassen Lichteinwirkung roth, so dass diese jetzt so stark

auftretende Verunreinigung diesen leichteren Wechsel der Form zu veranlassen scheint. (Arch. Pharm. [3] 9. 442.)

E. Smith, Ueber die *Reinigung des Wismuths*. Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Wismuths sind Arsen, Antimon, Kupfer und Blei. Der Gehalt an Arsen und Antimon ist gewöhnlic h gering; bei der Reinigung braucht keine besondere Rücksicht darauf genommen zu werden, da sie mit dem Kupfer, welches am meisten Schwierigkeit darbietet, zusammen beseitigt werden. Bei dieser Reinigung hat Vf. sich statt der Schmelzprobe mit Salpeter, des vollständig befriedigenden Verfahrens von H. Tamm bedient, welches einfach darin besteht, das Metall mit Schwefelcyankalium zu schmelzen. T. stellt das zu diesem Zwecke dienende Alkalisalz durch Mischen von 8 Thln. Cyankalium und 3 Thln. Schwefel dar und setzt 1 Thl. der Mischung zu 16 Thln. des bei niedriger Temperatur flüssig gemachten Metalles, worauf er noch eine Zeit lang Rothglühhitze einwirken lässt. Der Verf. schmolz 48,45 Grm. Wismuth, welches 0,56 p. c. Kupfer enthielt, mit 2,5 Grm. reinem Cyankalium und 1 Grm. Schwefel 15 Min. lang, liess dann langsam erkalten und erhielt einen Regulus von 44,25 Grm., also einen Verlust von 4,20 Grm., welche in der Schlacke vertheilt geblieben waren. Ein Versuch, durch Umschmelzen der Schlacke noch etwas reinen Regulus zu bekommen, missglückte. Er bemerkt, dass das von Tamm angegebene Verhältniss sich auf ganz reines Cyankalium bezieht, und dass man von dem käuflichen geschmolzenen Cyankalium mehr nehmen muss, nämlich auf 50 Thle. Metall und 1 Thl. Schwefel 3½ Thle. dieses Salzes. Ist zu wenig Cyanid vorhanden, so entsteht Schwefelwismuth, welches entweder eine zweite Schmelzung erforderlich macht oder einen merklichen Verlust an Metall veranlasst. (Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver.; Pharm. Centralh. 17. 379.)

Babcock, *Bereitung von Arsenjodid*. Arsenige Säure wird in Jodwasserstoffsäure gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft. Man erhält orangerothe Krystallschuppen, die in Wasser völlig löslich sind und nicht, wie das durch directe Verbindung von Jod und Arsenik dargestellte Jodid häufig thut, einen gelblichweissen Rückstand lassen. (Pharm. J. and Transact. [3] 1875. 383; Arch. Pharm. [3] 9. 455.)

J. Philipp bestätigt die Prioritätsreclamation von Lehmann (S. 754) über das *grüne Ultramarin*. (Ber. Chem Ges. 9. 1597.)

4. Organische Chemie.

W. Heintz, *Berichtigung*. O. Fischer leitet seine Arbeit über die *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid* (S. 438) mit den Worten ein: „Beim Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf secundäre Amine hat man bisher nur bei solchen Körpern Nitrosoderivate erhalten, bei welchen der basische Charakter präponderirt."

Die Behauptung widerstreitet der Wahrheit durchaus. Schon im Jahre 1866 hat Vf. die Nitrosodiglykolamidsäure (1866. 641), im Jahre 1873 die Nitrosodidenlactamidsäure (1873. 22) kennen gelehrt. Gerade die Entdeckung dieser Körper war es, welche den Vf. veranlasste, als ein für die Monamine geltendes Gesetz auszusprechen, dass die primären Amine durch salpetrige Säure in die Hydroxylverbindungen, die secundären in die Nitrosoverbindungen verwandelt, die tertiären aber dadurch nicht verändert werden (1866. 647) und in der salpetrigen Säure ein Mittel zu sehen, um diese drei Körpergruppen von einander zu unterscheiden. (Ber. Chem. Ges. 9. 1573.)

F. Flavitzky, Ueber *Umwandlung des käuflichen Amylens* (Sdp. 25°). Wenn man dieses (Isopropyläthylen) unter beständigem Abkühlen mit HJ sättigt und das Product umdestillirt (um jeder Veränderung, welche möglicher Weise bei erhöhter Temperatur Statt finden könnte, vorzubeugen) mit alkoholischem Aetzkali digerirt, so erhält man stets die bei 36° siedende Modification (Trimethyläthylen). Der Uebergang der ersteren Modification in das bei 36° siedende Amylen findet folglich bei der Abspaltung von HJ Statt. (Ber. Chem. Ges. 9. 1600.)

A. Wischnegradski, Ueber *Amyljodid aus käuflichem Amylen* (Sdp. 25°). Dasselbe wurde nur zum Theil durch Bleioxyd in der Kälte in einen tertiären Alkohol übergeführt; der unangegriffene Theil reagirt erst bei Siedehitze, wobei ein tertiärer Alkohol entsteht. Auf Grund dessen hält Vf. das bei 25° siedende käufliche Amylen für ein Gemenge zweier isomerer Körper. ((Ber. Chem. Ges. 9. 1599.)

F. Flavitzky kommt auf Grund folgender Thatsachen zu demselben Resultate. Bei *Darstellung von Amylglykol* aus käuflichem Amylen durch Verseifung des aus Amylenbromid und $AgC_2H_3O_2$ erhaltenen Essigsäureäthers ist Vf. zu zwei Producten, welche bei 175—180° und 185—190° sieden, gelangt, dagegen erhält man aus reinem Trimethyläthylen nur das bei 177° siedende Glykol von Wurtz. Er hält die zweite im käuflichen Amylen vorkommende Modification für symmetrisches Methyläthylen. (Ber. Chem. Ges. 9. 1600.)

M. Saytzeff, Ueber das *Diallylcarbinol*. Der Alkohol bildet sich, wie schon früher angeführt, beim Uebergiessen (unter starker Kühlung) von Zink mit einem Gemische von 2 Mol. C_3H_5J und 2 Mol. $CHOOC_2H_5$ und darauf folgendem Zusatze von Wasser. Bei der Destillation liefert das abgeschiedene Oel Diallyl, Diallylcarbinol u. geringe Mengen eines

matischen Geruche, verbindet sich mit Brom zu einem syrupösen Tetrabromür; mit Essigsäureanhydrid wird der Essigsäureäther (Sdp corr. 169,5°) erhalten, welcher mit Brom zusammengebracht ein dickflüssiges Tetrabromür liefert, welches mit $AgC_2H_3O_2$ sich zu dem consistenten Essigsäureäther eines fünfatomigen Alkoholes umsetzt; beim Verseifen des letzteren wird eine schwer flüchtige Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung dem Alkohol ohne ein H_2O entspricht. Das Chlorid des Diallylcarbinols, von terpentinartigem Geruche, siedet bei 144° unter geringer Zersetzung, wobei freie HCl auftritt; mit alkoholischem Aetzkali liefert es einen bei 115° unter theilweiser Polymerisation siedenden Kohlenwasserstoff, C_7H_{10}, welcher mit Brom ein unkrystallinisches Hexabromür liefert. Durch Chromsäuremischung wird Diallylcarbinol in erster Reihe zu Ameisensäure u. CO_2 oxydirt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1600.)

A. und M. Saytzeff, Ueber das *Allyldimethylcarbinol*. (S. 194. [nicht wie dort gesagt Allylmethylcarbinol]). Der Alkohol (Sdp. corr. 119,5°) liefert mit $1H_2O$ ein Hydrat, mit Brom ein bräunliches flüssiges Dibromid, mit Essigsäureanhydrid den Essigsäureäther (Sdp. corr. 137,5°), welcher nach getrockneten Himbeeren und Allyldimethylcarbinol riecht und mit Brom ein Dibromid giebt. Bei Einwirkung von PCl_5 wird aus dem Alkohol das Chlorid erhalten, das durch alkoholische Kalilösung in einen bei ca. 80° siedenden, mit Diallyl isomeren Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, übergeführt wird; das Tetrabromid des letzteren krystallisirt nicht. Je nach den Versuchsbedingungen treten als Oxydationsproducte von Allyldimethylcarbinol Essigsäure, CO_2 und Aceton auf, oder Ameisensäure und Oxyvaleriansäure. Letztere ist mit keiner von den bisher bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung identisch. Sie liefert ein schwer lösliches, am Lichte und in der Wärme beständiges monoklinoëdrisch krystallisirendes Silbersalz; das Kupfersalz stellt dünne hexagonale Tafeln dar; das Bariumsalz bildet radial büschelförmig gruppirte prismatische Nadeln; das Calciumsalz erhärtet im Exciccator zu einer gummiartigen Masse, in welcher zuweilen Büschel aus radialgruppirten Prismen vorkommen; bei weiterem Aufbewahren im Exsiccator zerfallen die undurchsichtig gewordenen Krystalle in feine Prismen; die erste Form entspricht einem Salze mit $12H_2O$, die zweite einem wasserfreien Salze. Das Zinksalz von wechselnder Zusammensetzung bildet leichtlösliche Prismen; das leichtlösliche Bleisalz krystallisirt nicht; das syrupöse Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich, krystallisirt erst nach längerem Aufbewahren im Exsiccator. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1601.)

A. Saytzeff und **W. Sorokin**, Ueber das *Diallylmethylcarbinol* (S. 194). Der Alkohol siedet bei 158,4° (corr.), der Essigsäureäther bei 177,3° (corr.); beide liefern unbeständige Tetrabromide, der erstere wird zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1601.)

F. Flavitzky erhielt durch *Mischen von Amylen* (Sdp. 25°) *mit verdünnter Salpetersäure* bei Zimmertemperatur *Amylenhydrat*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1600.)

N. Bunge, Ueber die *Elektrolyse von Ameisensäure in wässeriger Lösung*. Hierbei wurde am — Pol Wasserstoff, am + Pol CO_2 mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff, jedenfalls aber ohne Wasserstoff erhalten. Die Volume der Gase verhalten sich wie 2:2:1. Vf. nimmt daher an, dass die am + Pol frei werdende Gruppe CHO_2 sofort mit H_2O sich zu CH_2O_2 und freien Sauerstoff umsetzt, welcher den Elektrolyten zu CO_2 und H_2O oxydirt, dass ein directer Zerfall der Gruppe CHO_2 in CO_2 und H_2 nicht Statt finde. Eine weitere Bestätigung ersterer Ansicht sieht Vf. in dem Umstande, dass CO_2 um so reichlicher auftritt, je mehr die Versuchsbedingungen Oxydationserscheinungen begünstigen; so bei Verminderung der Stromstärke, bei Vergrösserung der Elektrodenfläche, bei wachsender Dichte des Elektrolyten. Die angeführten Experimente bestätigen des Vfs. Ansichten, welche er gelegentlich der Elektrolyse von Oxalsäure (S. 195) schon entwickelt hat. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1598.)

W. Heintz, Zur Klärung: Ueber die *Erstarrungspunkte der Fettsäuren*. Die von Hatcher (S. 371) mitgetheilte Thatsache, dass die Erstarrungspunkte von Mischungen fetter Säuren bedeutend von den berechneten abweichen, ist schon aus den Tabellen, welche Vf. im J. 1854 (1854. 585) geliefert hat, ersichtlich. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1572.)

G. Wyss, Notiz über das *Glyoxalin*. Debus erhielt bei Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal zwei Basen, das unlösliche Glykosin, $C_6H_6N_4$, und das im Wasser leicht lösliche Glyoxalin, $C_3H_4N_2$. Vf. hat eine Untersuchung über das Glyoxalin begonnen und theilt zunächst mit, dass er die Angaben von Debus genau bestätigt gefunden hat. Das Glyoxalin bildet stark alkalisch reagirende, in der Wärme schwach fischartig riechende, in der Kälte geruchlose, dicke, perlmutterglänzende Prismen, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 88—89° und siedet constant bei 255° (uncorr.). Debus giebt für die Entstehung desselben folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{2C_2O_2H_2} + 2NH_3 = 2H_2O + \underset{\text{Ameisensäure}}{H_2CO_2} + \underset{\text{Glyoxalin.}}{C_3H_4N_2}$$

Vf. wird sich bemühen, durch Nachweis des noch nicht sicher constatirten Auftretens von

Ameisensäure die Richtigkeit dieser Gleichung zu prüfen. Eine Dampfdichtebestimmung des Glyoxalins, unternommen, um zu finden, ob die Formel des Glyoxalins nicht vielleicht verdoppelt werden müsste, ergab 2,26, während die Formel $C_3H_4N_2$ 2,35 verlangt. Vf. wird diese Untersuchung fortsetzen und es wird namentlich sein Bestreben sein, die Constitution des Glyoxalins festzustellen. (Ber. Chem. Ges. **9** 1543.)

Bogdanoff, *Einwirkung von Antimonchlorür auf Azobenzol.* Hierbei wurde eine fast schwarze amorphe Substanz von muschligem Bruche und Metallglanze erhalten, welche sich in heissem Wasser, leichter in Weingeist mit dunkelkirschrother Farbe löst, aber bis zur Zeit in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden konnte. Es dürfte in derselben ein aus mehreren Molekülen gebildetes Analogon von Ros- oder Violanilin vorliegen. Das erwartete Azophenylen wurde bei der Reaction nicht erhalten. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1598.)

A. Ladenburg, *Condensationsvorgänge in der Orthoreihe. Orthoamidophenol und Essigsäureanhydrid* geben einen Körper von der Formel C_8H_7NO, welchem nach der Art seiner Bildung

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{OH} + 2(C_2H_3O)_2O = C_6H_4NO.C_2H_3 + 3\,C_2H_4O_2$$

die Constitution $C_6H_4{<}^{O}_{N}{>}C{-}CH_3$ zukommt und *Aethenylamidophenol* genannt wird. Dieses ist eine Base, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, hat das spec. Gew. von 1,1365 bei 0°, färbt sich an der Luft bald röthlich, giebt mit Wasser eine krystallisirte Verbindung, die durch Wasseraufnahme entsteht, also *Acetylamidophenol*, $C_6H_4(OH)NH.C_2H_3O$, ist. Dieses krystallisirt in blendend weissen Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und löst sich auch in Kali. Es schmilzt bei 201° und scheint wenigstens in kleinen Mengen unzersetzt destilliren zu können. Wird es mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, so geht Aethenylamidophenol über. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhält man eine Lösung, aus der durch kohlensaures Natron Amidophenol abgeschieden werden kann. Es liegt also folgende Zersetzung vor:

$$C_6H_4{}^{NH.COCH_3}_{OH} + H_2O = C_6H_4{}^{NH_2}_{OH} + C_2H_4O_2.$$

Amidophenol und Benzoylchlorid geben *Benzenylamidophenol*, $C_6H_4{<}^{O}_{N}{>}C.C_6H_5$: prachtvoll glänzende farblose Krystallblätter, die bei 103° unzersetzt schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich sind und sich an der Luft röthlich färben. (Diese Eigenschaften stimmen mit einem kürzlich von Morse beschriebenen, aus salzsaurem Amidophenol und Benzoylchlorid erhaltenen Körper, $C_6H_4(OH)NH.COC_6H_5$, überein, welchen dieser Benzoylamidophenol nennt, welche Angaben Vf. für unrichtig hält, eine nähere Prüfung derselben aber Morse überlässt). Das Benzenylamidophenol ist eine schwache Base; es zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130° in Amidophenol und Benzoësäure. — *Amidophenol und Phtalsäureanhydrid* geben ebenfalls *Benzenylamidophenol* nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{OH}_{NH_2} + C_6H_3{}^{CO}_{CO}O = C_6H_4{}^{O}_{N}C.C_6H_5 + CO_2 + H_2O.$$

Wie dieser Versuch und die folgenden Thatsachen zeigen, kann das Benzenylamidophenol als ein Condensationsproduct des weiter unten beschriebenen Phtalamidophenols oder Oxyphtalanils betrachtet werden. Man hat:

$$C_6H_4{}^{OH}_{N} = (CO)_2C_6H_4 = CO_2 + C_6H_4{}^{O}_{N}C.C_6H_5.$$

Dass die Bildung des Phtalylamidophenols der von Benzenylamidophenol vorangeht, ist durch folgende Versuche ausser Zweifel gestellt. Werden Phtalsäureanhydrid und Amidophenol im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte in einer Retorte bis auf den Schmelzpunkt (etwa 220°) einige Zeit erhitzt, dann die erstarrte und pulverisirte Masse mit kochendem Alkohol ausgezogen und die beim Erkalten gebildeten Krystalle noch mehrfach aus verdünntem Alkohol und unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man schliesslich noch schwach gelb gefärbte Prismen, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt, die in Alkohol und Toluol namentlich in der Wärme leicht löslich sind und deren Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_9NO_3$ entsprechend gefunden wurde. Danach darf man die Verbindung als analog dem von Gerhardt und Laurent entdeckten *Phenylphtalimid* $C_6H_5N(CO)_2C_6H_4$, ansehen und ihr die Formel $C_6H_4OHN(CO)_2C_6H_4$ und den Namen *Oxyphenylphtalimid* oder *Oxyphtalanil* beilegen. Dasselbe ist in Alkalien in der Kälte, in kohlensauren Alkalien beim Erwärmen löslich. Wird die Lösung in kohlensaurem Natron zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Kälte aufgenommen und die alkalische Lösung verdunstet, so hinterbleibt ein Syrup, der beim Stehen mit wenig Wasser, worin er leicht löslich, schöne Nadeln absetzt. Bei der Analyse ergab sich die

hörende Säure wird gewonnen, wenn man die Lösung von Oxyphtalanil in kohlensaurem Natron mit verdünnter Salzsäure übersättigt u. den entstehenden Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei Temperaturerhöhung, einer möglichen Zersetzung wegen, zu vermeiden ist. Man erhält so die *Oxyphtalanilsäure* als Prismen vom Schmelzp. 223°, deren Analyse zur Formel $C_{14}H_{11}NO_4$ führte, deren Constitution daher durch $C_6H_4OHNH.CO.C_6H_4CO_2H$ ausgedrückt werden kann. Die Entstehung von Aethenyl- und Benzenylamidophenol ist für die Orthoverbindung charakteristisch, wenigstens hat Vf. keine entsprechenden Derivate für das Paramidophenol darstellen können. Diese Thatsachen stellen die Verschiedenheit im chemischen Verhalten zwischen Körpern der Orthoreihe und deren Isomeren fest, was schon durch frühere Untersuchungen des Verf's. gezeigt wurde. — Vf. setzt die Untersuchungen, die sich bis jetzt nur auf stickstoffhaltige Körper bezogen haben, mit anderen Orthoverbindungen fort und hebt jetzt schon hervor, dass er aus Salicylsäure Körper mit ähnlichen Eigenschaften gewonnen hat, wie sie Baeyer bei den Phtaleïnen angiebt. Endlich macht Verf. noch einige Bemerkungen theoretischer Natur, auf die wir verweisen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1524.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Stutzer, Ueber *Wirkungen von Kohlenoxyd auf Pflanzen.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1570.)

Hässelbarth, *Culturversuche mit Gerstenpflanzen.* Vf. berichtet über Culturversuche mit kleiner Gerste, welche die Frage der geeignetsten Verbindungsform des Stickstoffs zur Befriedigung des Stickstoffbedürfnisses der Pflanzen betreffen. — Die Gerstenpflanzen wurden nach der Methode von Hellriegel erzogen. Von 3 Versuchsreihen enthielt die erste den Stickstoff (16 Mgrmaequ.) als salpetersauren Kalk, die zweite dieselbe Menge einmal als schwefelsaures — dann als saures phosphorsaures — dann als Chlorammonium und endlich als salpetersaures Ammon in ungemergeltem, und die dritte Reihe je eine dieser vier Ammonverbindungen in gemergeltem indifferenten Bodenmaterial. Die Ernteresultate, die in ihren Controlversuchen sehr gut übereinstimmten, ergaben, dass die ganze Menge des gegebenen Stickstoffs aufgenommen und ungefähr gleiche Mengen Trockensubstanz producirt wurden, wenn den Pflanzen der Stickstoff als salpetersaurer Kalk und als salpeters. Ammon in ungemergeltem oder auch in Form von schwefelsaurem Ammon und von Chlorammonium in gemergeltem Boden zur Verfügung steht; dass dagegen schwefels. Ammon und Chlorammonium in ungemergeltem Boden nur ungefähr die Hälfte des gegebenen Stickstoffs aufnahmen und nur $^1/_3$ der Trockensubstanzmenge lieferten. Am ungünstigsten gestaltete sich die Ernte bei Anwendung von saurem phosphorsauren Ammon, indem im gemergelten Boden nur $^3/_5$ des Stickstoffs aufgenommen und nur die Hälfte der Trockensubstanz producirt wurde, im ungemergelten Boden dagegen nur $^1/_7$ vom Stickstoffe verbraucht und $^1/_{20}$ der Trockensubstanzmenge producirt wurde, eine Menge, die noch hinter derjenigen zurückbleibt, welche Pflanzen ohne Stickstoffnahrung lieferten. Durch diese Versuche scheint die Annahme bestätigt, dass die Pflanzen nur ihren Bedarf an Stickstoff befriedigen können, wenn ihnen derselbe in Form von Nitraten zur Verfügung steht, oder aber, wenn Bedingungen vorhanden sind für die Nitrification der Ammonverbindungen. Die Versuche ergaben, dass saures phosphorsaures Ammon für Gerste die am wenigsten geeignete Verbindungsform des Stickstoffs ist. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beilage S. 169.)

Henneberg, Ueber das *Fettbildungs-Aequivalent der Eiweissstoffe.* Verf. weist nach, dass das Fettbildungs-Aequivalent der Eiweissstoffe nicht höher, als von ihm, dem Verf., zuerst angegeben, nämlich zu 51,4 Fett per 100 Eiweiss, gegriffen werden könne. Die Deduction stütze sich auf folgende Zahlen:

	C	H	N	O
100 Gewthle. Eiweiss	= 53,53	7,06	15,61	23,80
Ab 33,45 Harnstoff mit	6,69	2,23	15,61	8,92
Stickstofffreier Rest mit	46,84	4,83	—	14,88
Dem Kohlenstoffe im Reste entsprechen:				
61,15 Gewthle. Fett mit	46,84	7,37	—	6,94
In dem obigen stickstofffreien Reste mithin:				
Wasserstoffdeficit (7,37—4,83)		2,54	—	—
Sauerstoffüberschuss (14,88—6,94)				7,94
Zur Deckung des Wasserstoffdeficits erforderlich:				
22,86 Wasser mit		2,54	—	20,32
Der Sauertoffüberschuss dadurch erhöhet auf (7,94 + 20,32)				28,26

Bei der Unzulässigkeit der Annahme, dass der überschüssige Sauerstoff sich in freiem Zustande abspaltet, sind zu den 100 Gewthln. Eiweiss, von denen man ausgegangen, noch

so viel hinzuzunehmen, als erforderlich, um 28,26 Gewthle. Sauerstoff in die Endproducte des thierischen Stoffwechsels: Harnstoff, Kohlensäure und Wasser überzuführen, nämlich 19,01 Gewichtstheile (19,01 Eiweiss + 28,26 Sauerstoff = 6,36 Harnstoff + 8,28 Wasser + 32,63 Kohlensäure). Demnach liefern 119,01 Gewthle. Eiweiss günstigsten Falls, unter schonendster Zurathehaltung seiner für die Fettbildung ‚verwerthbaren Bestandtheile, 61,15 Gewthle. Fett, oder 100 Gewthle. 51,4.

Vf. fügt hinzu, dass er (mit Gilbert) die Fettbildung aus Kohlehydraten bei Schweinen nicht bezweifle. Aber auch bei den übrigen Thieren werde man muthmaasslich über Kurz oder Lang nicht umhin können, die Kohlehydrate in ihr altes Recht wieder einzusetzen, denn es liege bereits eine Reihe von Versuchen vor, bei denen die beobachtete Fettbildung ganz hart an die Grenze der aus den vorhandenen Fett- und Eiweissstoffen überhaupt möglichen streife. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 169.)

J. Munk, Zur Kenntniss der *diastatischen Fermente.* Bekanntlich lassen sich aus fast allen Organen diastatische Fermente extrahiren (Nasse, Wittich u. A.); während jedoch das diastatische Ferment des Speichels und Pankreas in sauren wie alkalischen Lösungen innerhalb weiter Grenzen ihre Wirksamkeit entfalten, zeigen die meist nur in geringen Mengen vorkommenden Fermente der Magen- und Darmschleimhaut und des Muskels ihre stärkste Wirkung in neutralen Menstruen, während schon bei geringem Säure- und Alkaligehalt, in ersterem am schnellsten, die Wirkung sich abstumpft und bald ganz erlischt. Es scheint sich hier um einen durchgreifenden Unterschied dieser diastatischen Fermente gegenüber denen des Speichels und Pankreas zu handeln; wenigstens haben Ebstein und W. Müller ein Gleiches von dem aus der Leber extrahirbaren Fermente dargethan. Es spricht dies jedenfalls gegen die Identität dieser Fermente mit denen des Speichels und Pankreas. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 125.)

J. Munk, Ueber das *Vorkommen von Sulphocyanverbindungen im Harne.* 1. Dampft man frischen sauren Harn vom Menschen oder Hunde ein, so beobachtet man stets Entwickelung von H_2S. 2. Destillirt man grössere Mengen Menschen- oder Hundeharn mit HCl oder H_2SO_4, so lässt sich im Destillate neben H_2S (Sertoli) fast constant Blausäure nachweisen. 3. Auch der Alkohol- und Aetherextractrückstand, die Blei-, Barium- und Silberfällung des Harns liefert bei der Destillation mit verdünnten Mineralsäuren dieselben Producte, H_2S und HCy.

Die angeführten Reactionen sind nur für die Sulphocyansäure charakteristisch; bestätigt wird ihr Vorkommen durch die von Konatz angegebene Reaction, Entwickelung von H_2S bei Behandlung des Harns mit Zink und HCl. Für die quantitative Bestimmung wurde ein vom Verf. bereits für den Speichel erprobtes Verfahren, nämlich die Bestimmung der Sulphocyansäure als Sulphocyansilber benutzt; es ergab sich als Mittel mehrerer Analysen durchschnittlich 0,008 Sulphocyansäure und 0,011 Sulphocyannatrium in 100 C.-C. Harn. Auch wurde ermittelt, dass der Schwefel der Sulphocyansäure etwa $^1/_3$ und darüber des gesammten, ausser den Sulphaten im Harne vorfindlichen Schwefels repräsentirt. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 125.)

J. Munk, Ueber ein *peptonbildendes Ferment im Speichel.* Versetzt man den filtrirten, gemischten Mundspeichel vom Menschen mit so viel HCl, dass der Säuregehalt etwa 0,1 p. c. beträgt, und fügt gut ausgewaschenes, fein zerfasertes Blutfibrin hinzu, so lässt sich nach 4—6stündiger Digestion bei 40° C. das Vorhandensein von Peptonen darthun; überzeugend fällt der Versuch aus, wenn man zur Controle eine gleiche Menge Speichel mit HCl und Fibrin digerirt, nachdem man zuvor durch Kochen das Ferment zerstört hat; hier bleibt die Peptonreaction allemal aus. Auch das aus den Speicheldrüsen selbst dargestellte Glycerinextract enthält das peptonbildende Ferment. Zu bemerken ist, dass indessen nur sehr geringe Mengen solchen Fermentes vorhanden sind, weil es nicht möglich ist, mehr als einzelne wenige Fibrinfasern in Peptone überzuführen. Statt des HCl kann man auch andere Säuren anwenden, so Salpeter-, Essig-, Milchsäure, nur dass es von diesen eines grösseren Zusatzes bedarf, soll die erwähnte Wirkung statthaben. — Durch das diastatische Ferment des Speichels wird Tannin in Galluss. u. Glykose gespalten. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876. Beilage S. 125.)

R. Gnehm, Nochmals „*Aurantia*“ (vergl. S. 729). Verf. führt weitere Thatsachen zur Unterstützung seiner Ansicht von der schädlichen Wirkung dieser Substanz an. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1557.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Pisani, Ueber ein *Bleisulphantimoniat,* gefunden bei Arnsberg (Westphalen). Dieses Mineral, mit Schwefelantimon zusammen vorkommend, krystallisirt, wie es scheint, im klinorhombischen System. Farbe stahlgrau bis schwarz; leicht zerbrechlich, Härte 2,5, Dichte 5,59—5,73. Auf Kohle schmilzt es unter Ausstossung eines starken Antimonrauches und giebt zuerst einen weissen und dann einen gelben Beschlag. Salpetersäure wirkt lebhaft ein und hinterlässt einen weissen Rückstand. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich,

entwickelt Schwefelwasserstoff und hinterlässt Chlorblei. Durch Kalilauge wird beim Erhitzen Schwefelantimon abgeschieden und gelöst, welches durch Säuren aus der Lösung in orangegelben Flocken niederfällt. Die Analyse ergab die Formel $7PbS, 4Sb_2S_3$. Verf. vergleicht es mit anderen Mineralien und kommt zu dem Resultate, dass es als ein Heteromorphit zu betrachten ist und wahrscheinlich eine Species für sich darstellt. (C. r. **83**. 747.)

Ross, *Löthrohranalyse des neuen Minerals Hemwoodit.* (Chem. N. **34**. 156.)

P. G. W. Typke, Ueber ein *neues Nickelmineral* aus Neu-Caledonien. Verf. hat einige Proben dieses Minerals erhalten und analysirt. Er fand im Mittel 7,51 Wasser und Glühverlust, 55,9 Kieselsäure, 35,57 Nickeloxyd, 0,83 Thonerde und Eisenoxyd, 0,18 Magnesia und Spuren von Kalk. Hieraus leitet er die Formel $Si_2O_6NiH_2$ ab. Eine andere Probe ergab den sehr abweichenden Kieselsäuregehalt von 66,97 p. c. (Chem. N. **34**. 193.)

A. M. Lévy, Beobachtungen über den *Ursprung der Eruptivgesteine.* (C. r. **83**. 749.)

7. Analytische Chemie.

Fr. Krüger, *Fluoresceïn als Indicator beim Titriren.* Die prachtvolle Fluorescenz der Lösungen des Fluoresceïns verschwindet plötzlich bei Anwesenheit der kleinsten Spur freier Säure und wird durch freies Alkali sofort wieder hervorgebracht. Diese Uebergänge sind so scharf und charakteristisch, dass hierbei ein Zweifel über das Reagiren einer Flüssigkeit durchaus nicht entstehen kann. Freie Kohlensäure, welche ohne jegliche Wirkung auf das Fluoresceïn ist, beeinträchtigt die Brauchbarkeit der Reaction in keiner Weise. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1572.)

E. Finot und **A. Bertrand**, *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den alkalischen Sulphocarbonaten.* Die Methode beruht auf der Unbeständigkeit des sulphocarbonsauren Zinks, welches sich in der Kälte langsam und bei 50–60° rasch nach der Gleichung $ZnS.CS_2 = ZnS + CS_2$ zersetzt. Man verfährt folgendermassen: In einen Glaskolben von ungefähr 100 C.-C. Inhalt bringt man 10 Grm. des zu untersuchenden Sulphocarbonates, dann 25—30 C.-C. Wasser und 10 C.-C. einer conc. Lösung von schwefelsaurem Zink; die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht sogleich, sondern bilden eine halbflüssige Masse. Der Kolben wird mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen. In der einen Durchbohrung steckt ein Glasrohr, welches mit einem Trockenrohr (Bimsstein mit Schwefelsäure) verbunden ist. In der anderen Durchbohrung steckt ein kurzes Glasrohr, das sich durch ein Kautschukrohr mit Stöpsel verschliessen lässt. Der Apparat wird gewogen, dann schüttelt man den Inhalt gehörig, wodurch ein gelber Niederschlag von sulphocarbonsaurem Zink entsteht. Hierauf wird gelinde erhitzt, wodurch Zersetzung eintritt und der Schwefelkohlenstoff entweicht. Wenn die Masse vollständig weich geworden ist, saugt man trockene Luft durch den Apparat, um die letzten Spuren Schwefelkohlenstoff zu entfernen und wägt wieder. Der Gewichtsverlust entspricht dem Schwefelkohlenstoffe. (Journ. Pharm. Chim. [4] **24**. 298.)

H. Hager, Angeblicher *Gerbstoffgehalt der Enzianwurzel.* Keine der bisherigen Analysen der Enzianwurzel erwähnt eines Gehaltes derselben an Gerbstoff; gleichwohl wollte Patch vor Kurzem solchen darin gefunden haben, was aber Maisch entechieden als einen Irrthum bezeichnet. Der wässerige Auszug der Wurzel wird von Leim nicht getrübt; Eisenchlorid färbt ihn allerdings schwärzlich, dies rührt aber von der Gegenwart der Gentiansäure (Gentisinsäure) und eines eine grüne Fluorescenz erzeugenden Körpers her. (Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver.) Die Enzianwurzel wird von verschiedenen Gentianaarten entnommen. Es ist also erklärlich, dass die eine Waare sich nicht, die andere aber gerbstoffhaltig erweist. Diese Beobachtnng hat sich bei der Darstellung der Hagerschen Chininpillen mit Eisen wiederholt ergeben. Daher auch die Bemerkung in Hagen's pharm. Praxis Bd. II. S. 23: „Die Wurzeln einiger der erwähnten Gentianaarten enthalten auch Eisen bläuenden Gerbstoff." Es darf nicht auffallen, wenn eisenhaltige Pillen mit Enzian in der einen Apotheke braun, in einer anderen schwarz in der Masse sind. (Pharm. Centralh. **17**. 243.)

Fr. Versmann, Ueber *Anthracenprüfung.* (Chem. N. **34**. 177.)

Ueber die Eigenschaften des salzarmen Albumins,

von

Dr. Hermann Haas,

Assistent der I. medicin. Klinik in Prag.

(Schluss.)

Von derselben wurden nun abgemessene gleiche Volumina einerseits mit um 0,1 C.-C. steigender Menge HCl 0,1 p. c., andererseits in derselben Weise mit einer der Salzsäure äquivalenten Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, ohne dass Trübung eintrat, die bei dieser Art der Prüfung hätte eintreten müssen, wenn die Flüssigkeit noch fällbares Eiweiss enthalten hätte. Auch konnte die Lösung stark mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben.

Die Lösung war also frei von fällbarem Eiweiss, neutral und so arm an Salzen, wie sie gewöhnlich erhalten wurde. Sie darf also als eine möglichst reine Albuminlösung betrachtet und als zur Feststellung der Eigenschaften des Albumins geeignet betrachtet werden.

Die verwendeten Reagentien waren Salzsäure von 0,1 p. c., sowie Natronlauge und eine Lösung von kohlensaurem Natron — beide der Salzsäure äquivalent.

Bei der Prüfung mit Alkohol wurde so verfahren, dass zu je 2 C.-C. der Albuminlösung immer erst die Reagentien zugemessen und dann 10 C.-C. Alkohol von 92 Volumprocent hinzugefügt wurden.

Beim Kochen der Lösung für sich entstand ein sehr starker Niederschlag. Wie sich die Flüssigkeit verhielt, wenn zu je 2 C.-C. derselben Säure oder Alkali in gemessener Menge hinzugefügt wurde, zeigt die nachstehende Tabelle:

C.-C.	HCl	C.-C.	NaHO	C.-C.	Na_2CO_3
0,1	Geringer Niederschlag in milchiger Flüssigk.	0,1	Sehr schwache Opalescenz wie 0,4 HCl	0,1	Schwache Opalescenz
0,2	Starke Opalescenz	0,2	Klar	0,2	Sehr schwache Opalescenz wie 0,1 NaHO
0,3	Opalescenz			0,3	Spur Opalescenz
0,4	Sehr schwache Opalescenz wie 0,1 NaHO			0,4	Klar
0,5	Spur Opalescenz				

Die Flüssigkeit gab also für sich einen bei Weitem stärkeren Niederschlag als beim Kochen mit den Reagentien. Dass man die Ursache der Gerinnungsfähigkeit der Albuminlösung für sich nicht in ihrem Gehalte an löslichem Salze, oder an Salz überhaupt erblicken darf, dagegen spricht der sehr geringe Salzgehalt, der nicht grösser war als in den Fällen, in welchen Schmidt und die übrigen Beobachter keine Gerinnung beobachteten. In 100 C.-C. der Lösung waren 0,004 Grm. lösliche Salze enthalten; aus dem weiter unten beschriebenen Falle wird sich aber ergeben, dass selbst ein Zusatz von 0,25 Grm. und mehr Chlornatrium auf 100 C.-C. der Lösung ohne wesentlichen Einfluss auf die Vermehrung der beim Kochen entstehenden Gerinnung ist. Man muss also die Ursache der Gerinnungsfähigkeit in anderen Umständen suchen, und könnte dabei daran denken, dass die Lösung doch nicht so neutral gewesen sei, wie die Prüfung mit Lackmus zu ergeben schien. In diesem Falle hätte nur ein Ueberschuss von Säure oder saurem Salze die Gerinnung einleiten können, da es wohl von Niemand bezweifelt wird, dass Alkalihydrate oder alkalisch reagirende lösliche Salze auf Albumin einen anderen als lösenden Einfluss ausüben können. Ist nun die Annahme gestattet, dass äquivalente Mengen Säure und Alkali

auf das reine oder neutrale Albumin in gleichem Grade lösend einwirken, so würde aus dem Verbrauche an Säure und Alkali folgen, dass die untersuchte Albuminlösung eher etwas alkalisch gewesen sei; denn es ist vom kohlensauren Natron weniger als Salzsäure, noch weniger aber vom Natronhydrate verbraucht worden, um den gleichen Grad von Klärung zu erzielen. Es würde also hieraus folgen, dass die Gerinnungsfähigkeit des Albumins nicht abhängig sei von Nebenumständen, sondern dass sie eine Eigenschaft des reinen (neutralen) Albumins an sich sei.

Ist vorläufig weiter die Annahme gestattet, dass die Gerinnung des Albumins am vollkommensten ist bei ganz neutraler Beschaffenheit seiner Lösung, so liesse sich die eben aufgestellte Vermuthung, die untersuchte Albuminlösung möge noch eine kleine Menge Alkali enthalten haben, durch die weitere Prüfung etwas grösserer Mengen der Lösung beim Kochen nach Salzsäurezusatz einigermaassen stützen. Als je 5 C.-C. der Lösung mit Zehnteln HCl 0,1 p. c. versetzt und gekocht wurden, gab die Flüssigkeit mit 0,2 C.-C. die beste Gerinnung, grobe Flocken in milchig trüber Flüssigkeit, während die Flüssigkeit mit nur 0,1 C.-C. zwar auch einen Niederschlag, aber in sehr stark milchiger Flüssigkeit zeigte u. die Proben mit 0,3 C.-C. u. darüber sich stetig wieder aufhellten. Die für sich gekochte Albuminlösung, sowie die mit 0,1 C.-C. HCl gekochte gaben stark milchige, neutral reagirende Filtrate, die mit 0,2 C.-C. gekochte filtrirte zwar sehr langsam, aber das Filtrat war das klarste von allen, es war nur sehr wenig opalescent, reagirte weder sauer noch alkalisch, während 5 C.-C. Wasser mit 0,2 C.-C. HCl deutlich sauer waren, wurde weder durch Salpetersäure noch durch gesättigte Kochsalzlösung und Salzsäure getrübt, gab aber mit Gerbsäure einen schwachen Niederschlag. Die stark milchigen, theilweise klumpigen Niederschlag enthaltenden Proben mit 0,3 und 6,4 C.-C. HCl gaben milchige, sauer reagirende Filtrate.

Es hätten also 0,2 C.-C. HCl von 0,1 p. c. genügt, um das Albumin aus 5 C.-C. Lösung beim Kochen möglichst vollständig abzuscheiden. Im Filtrate war keine freie Salzsäure mehr nachzuweisen gewesen. Um 100 C.-C. derselben Albuminlösung zu fällen, wären demnach nur 0,004 Grm. HCl erforderlich gewesen.

Das Verhalten der Albuminlösung gegen Alkohol entspricht gleichfalls vollkommen dem aus ihrem Verhalten beim Kochen abgeleiteten Satze, dass die Gerinnungsfähigkeit eine Eigenschaft des reinen Albumins an sich sei. Für sich gaben 2 C.-C. der Albuminlösung mit 10 C.-C. Alkohol (92 p. c.) einen starken flockigen Niederschlag in stark milchiger Flüssigkeit.

Wurde der Lösung vorher 0,1 C.-C. HCl von 0,1 p. c. zugesetzt, so bewirkte Alkohol nur eine Opalescenz, die bei 0,2 schwach war, bei 0,3 gerade noch wahrnehmbar und bei 0,4 nicht mehr vorhanden war. Ganz ebenso gestalteten sich die Verhältnisse bei Zusatz von gleichen Volumen der der Salzsäure äquivalenten Natronlösung; auch hier trat bei 0,4 C.-C. Klärung ein. Der einzige Unterschied zwischen beiden Reagentien bestand darin, dass die Opalescenz bei 0,1 NaHO nicht so stark war, wie bei 0,1 HCl. Dies würde also der bereits gehegten Vermuthung entsprechen, dass die Albuminlösung eine Spur Alkali enthalten haben mochte.

Bei Zusatz von 0,1 C.-C. Na_2CO_3 (äq. HCl 0,1 p. c.) und Alkohol war eine starke Opalescenz vorhanden, die weiterhin immer mehr abnahm, in der Probe mit 0,4 C.-C. noch im durchfallenden Lichte wahrnehmbar, bei 0,5 C.-C. aber nur noch im auffallenden Lichte, aber so auch bei 0,8 C.-C. noch gesehen werden konnte.

Dass bei Alkoholzusatz beträchtlich grössere Mengen Na_2CO_3 gebraucht wurden, um die Fällung zu hindern, im Vergleiche (zur Säure und) zum Natronhydrate, beträchtlich mehr als wie beim Kochen, erklärt sich wohl daraus, dass sich das Albumin den Basen gegenüber wie eine Säure verhält, das kohlensaure Salz in doppelkohlensaures verwandelt, das in der Kälte bestehen bleibt, wodurch die Hälfte des zugesetzten Salzes ausser Spiel bleibt, während das doppelkohlensaure Salz beim Kochen

einfach kohlensaures liefert und so alles zugesetzte Carbonat verbraucht wird. Auch bei der Fällung des Albumins durch Alkohol kann man die Ursache der Fällbarkeit nicht in der Wirkung der noch vorhandenen Salze suchen; denn als 2 C.-C. der Albuminlösung mit 0,2 C.-C. einer Kochsalzlösung versetzt wurden, die in 100 C.-C. 5 Grm. NaCl enthielt, bewirkten 10 C.-C. des Alkohols zwar eine stärkere Opalescenz als nach Zusatz von 0,1 C.-C. HCl, aber immerhin nur eine Opalescenz und keinen Niederschlag. Die Albuminlösung hat aber dann auf 100 C.-C. 0,41 Grm. NaCl enthalten. Dahingegen könnte wohl die Opalescenz, die nach Zusatz von Säure oder Alkali noch bestand, auf eine Wirkung der der Albuminlösung noch anhaftenden geringen Salzmenge bezogen werden; denn fügt man den mit Salzsäure und Alkohol versetzten Lösungen noch je 0,2 C.-C. NaCl + 5 p. c. hinzu, so geben die Proben mit 0,1—0,3 C.-C. HCl noch Niederschläge und die mit 0,4 zeigte noch Opalescenz; die Proben mit 0,1—0,4 C.-C. NaHO geben dann gleichfalls noch einen an Menge abnehmenden Niederschlag, die mit 0,5 eine schwache Opalescenz und erst die mit 0,6 bleibt klar. Von den mit Na_2CO_3 versetzten Proben wurde selbst die mit 0,8 C.-C. noch durch 0,2 C.-C. fünfproc. NaCl gefällt. Auffällig war, dass eine starke Vermehrung des Kochsalzzusatzes (auf 2—3 C.-C.) die mit 0,2 C.-C. nur opalinen Flüssigkeiten (0,4 HCl und 0,5 NaHO) nicht sofort stärker fällte; die Zunahme der Trübung war sofort nur schwach, erst nach $^1/_2$ Stunde begannen sich spärliche Flocken abzusetzen, aber am nächsten Tage waren reichliche Niederschläge vorhanden. — Ein unbemerkt gebliebener Gehalt der Albuminlösung an Säure oder Alkali kann aber auch nicht die Fällung des Albumins durch Alkohol bewirkt haben, da selbst Spuren von Säure oder Alkali der Fällbarkeit des Albumins durch Alkohol in sehr energischer Weise entgegen wirken.

Da, wie soeben gezeigt wurde, eine reichliche Menge Salz auch bei Gegenwart einer sonst lösend wirkenden Menge Säure oder Alkali das Albumin durch Alkohol fällbar macht, so könnte man die Vermuthung aufstellen, dass die Fällung der vermeintlich reinen Albuminlösung eine combinirte Wirkung des in ihr noch rückständigen löslichen Salzes (0,004 Grm. in 100 C.-C.) und einer Spur (Säure oder) Alkalis gewesen sei. Allein die allerdings beträchtliche Erhöhung der Fällbarkeit durch Alkohol war erreicht worden durch einen Salzzusatz, der den Gehalt der Albuminlösung an Salz auf mindestens 0,4 Grm. gebracht hatte, während die verwendete Lösung nur den hundertsten Theil an löslichen Salzen noch enthielt, ein Verhältniss, das die supponirte Annahme gewiss nicht wahrscheinlich zu machen geeignet ist. Aus einem weiter unten beschriebenen Versuche mit der Albuminlösung 8 geht aber hervor, dass selbst ein Zusatz von Salz, der einer Erhöhung des Salzgehaltes auf 0,04 in 100 C.-C. der Albuminlösung entspricht, also auf das Zehnfache des rückständigen Salzes so gut wie keinen Einfluss auf die Fällbarkeit einer eben gerade übersäuerten Lösung ausübt. Es bleibt also zur Erklärung der Fällbarkeit des reinen Albumins durch Alkohol keine andere Annahme übrig, als dass die Fällbarkeit eine Eigenschaft des Albumins an sich ist.

8. Aus einer anderen Ascitesflüssigkeit wurde zuerst mit einer durch Titriren gefundenen Menge Salzsäure alles Fällbare möglichst entfernt, dann wurde sie dialysirt, musste aber nachträglich erst noch mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Salzsäure versetzt werden, weil sich nach jedesmaliger Dialyse mit sehr grossen Mengen Wasser herausstellte, dass sie noch fällbare Substanz enthielt. Zuletzt reagirte sie schwach sauer. Sie enthielt in 100 C.-C. 1,59 Grm. Eiweiss und 0,008 Grm. Asche (0,5 auf 100 Eiweiss), wovon 0,006 lösliche Asche. Bevor diese Lösung zu den Versuchen verwendet wurde, wurde sie genau neutralisirt, wozu auf 100 C.-C. 4 C.-C. Na_2CO_3 (äq. HCl 0,1 p. c.) nöthig waren. Die dabei entstandene schwache Trübung wurde nach längerem Stehen der Flüssigkeit abfiltrirt, sie selbst aber nicht weiter dialysirt. Wäre das bei der Neutralisation zugesetzte Na_2CO_3 dabei in NaCl

verwandelt worden, so hätte der Gehalt der Lösung an löslichem Salze auf 100 C.-C. einen Zuwachs von 0,01 Grm. erfahren.

Diese Lösung bildete beim Kochen für sich eine homogene dicke Milch, die nicht klarer filtrirte.

Wurden je 5 C.-C. der Lösung mit Zehntel C.-C. Salzsäure von 0,1 p. c. versetzt und gekocht, so gaben die Proben mit 0,1 und 0,2 C.-C. noch eine dicke, ebenso trüb filtrirende Milch, die Proben mit 0,3 und 0,4 C.-C. HCl gaben flockige Niederschläge in fast klarer Flüssigkeit; das Filtrat von 0,3 war fast klar und wurde durch Salpetersäure nicht trüber. Das Filtrat von 0,4 war etwas trüber als das von 0,3 u. wurde durch Salpetersäure noch stärker getrübt. Die mit 0,5 C.-C. HCl gekochte Probe gab einen klumpigen Niederschlag in trüber Flüssigkeit, ihr Filtrat war fast klar, wurde aber durch Salpetersäure getrübt. Die Probe mit 0,6 und 0,7 C.-C. HCl wurde dickmilchig und ihre Filtrate waren gleichfalls milchig.

Wurden den Proben ausser der Salzsäure vor dem Kochen noch je 20 C.-C. Wasser zugesetzt, so wurde an diesen Fällungs-Verhältnissen nichts geändert. Der einzige Unterschied war der, dass das Filtrat der mit 0,7 C.-C. HCl gekochten Probe zwar milchig, aber durchscheinend, also nur opalin war. Es wurde ferner ermittelt, wie sich das Albumin gegen saures Kaliumphosphat beim Kochen verhält. Es diente dazu eine Lösung, welche eine 0,1 p. c. HCl zehnfach äquivalente Menge Phosphat enthielt. Von der Albuminlösung wurden immer 5 C.-C. verwendet. Die Probe mit 0,1 C.-C. gab beim Kochen eine dicke Milch, die mit 0,2 Niederschlag in milchiger Flüssigkeit, mit 0,3 Niederschlag in trüber Flüssigkeit. Die Filtrate waren milchig. Die Proben mit 0,4 und 0,5 C.-C. enthielten Niederschläge in schwach trüber Flüssigkeit, ihre Filtrate waren fast klar u. wurden durch wenig Salpetersäure kaum trüber. Alle anderen Proben mit 0,6 C.-C. und mehr (bis 5,0 C.-C.) gaben Niederschläge in klarer Flüssigkeit; die Filtrate waren nahezu klar, wurden aber durch (wenig) Salpetersäure etwas trüber. Vorläufiges Verdünnen der Proben mit 10, 15 und 20 C.-C. Wasser änderte an den Fällungsverhältnissen nichts. Um also das reine Albumin durch Kochen mit saurem Phosphate zur Abscheidung zu bringen, ist eine Menge Phosphat nöthig, welche ungefähr zehn Mal äquivalent ist der zu dem gleichen Zwecke erforderlichen Salzsäure, ein Verhältniss, welches ähnlich ist dem, das Soyka (Pflüg. Arch. 12. 347) für die Fällung von Protein aufgefunden hat. Zwischen der Salzs. und dem sauren Phosphate besteht aber insofern ein Unterschied, als überschüssige Salzsäure das Coagulum wieder löst, überschüssiges Phosphat dagegen nicht oder doch nur wenig.

Versuche, die mit einer Lösung von saurem Phosphate, welche eine der Salzs. von 0,1 p. c. HCl äquivalente Menge Phosphat enthielt, ergaben, dass von dieser Lösung ungefähr zehn Mal so viel gebraucht wurde als von der zehn Mal so starken um gleiche Wirkung zu erzielen. Doch liess sich dies Verhältniss nicht genau genug feststellen, weil die Uebergänge von einer Probe zur anderen nicht scharf genug waren und die Niederschläge erst einige Zeit nach dem Kochen deutlicher wurden.

Zum Kochen mit Salzlösungen wurde Kochsalz und Glaubersalz verwendet. Für die Prüfung mit Chlornatrium wurden je 2 C.-C. Albuminlösungen verwendet. Von einer Kochsalzlösung, die 0,5 Grm. in 100 C.-C. enthielt, konnten bis 0,5 C.-C. zugesetzt werden, und obwohl jedes 0,1 C.-C. den Gehalt von 100 C.-C. Lösung um 0,25 NaCl erhöhte, wurde beim Kochen doch nur eine dicke Milch erhalten, kein eigentlicher Niederschlag; selbst 1,0 C.-C. bewirkte nur einen Niederschlag in dicker Milch. Ebenso gab Zusatz von 0,1 C.-C. Kochsalz von $\pm$ 5 p. c. NaCl zu 2 C.-C. Albuminlösung nur erst einen Niederschlag in trüber Flüssigkeit; aber bei Zusatz von 0,2 C.-C. war die Flüssigkeit über dem Niederschlage fast klar und blieb es so bei steigendem Salzzusatze. Wurde die Albuminlösung dazu noch vor dem Kochen verdünnt, so musste der Salzgehalt erhöht werden, wenn man eine flockige Ausschei-

dung aus (fast) klarer Flüssigkeit erhalten wollte. Beim Verdünnen der 2 C.-C. Lösung mit 5 C.-C. Wasser trat diese Fällung erst ein auf Zusatz von 0,5 C.-C. der Salzlösung; beim Verdünnen mit 10 C.-C. bei Zusatz von 0,7 und beim Verdünnen mit 20 C.-C. bei Zusatz von 1,1 C.-C.

Noch grösser war die Differenz bei Anwendung von Glaubersalz, von welchem eine Lösung von $\pm$ 5 p. c. Na_2SO_4 benutzt wurde. In 5 C.-C. Albuminlösung trat hier das erste deutliche Gerinnsel auf nach Zusatz von 0,3 C.-C.; waren aber den 5 C.-C. Lösung vorher noch 10 C.-C. Wasser zugefügt worden, so waren 1,1 C.-C. Salzlösung dazu erforderlich.

Zur Fällung mit Alkohol wurden immer 2 C.-C. der Albuminlösung mit 10 C.-C. Alkohol von 92 p. c. versetzt. Für sich gab die Albuminlösung nur eine starke Opalescenz (durchscheinende Trübung). Wurde der Albuminlösung vorher Salzsäure von 0,1 p. c. HCl zugesetzt, so gab 0,1 C.-C. HCl Flocken in dicker Milch, 0,2 Flocken in klarer Flüssigkeit, 0,3 eine starke Opalescenz; 0,4 und 0,5 geringe Trübungen, die sich später als spärliche Flöckchen absetzten. — Bei Zusatz von 0,1 C.-C. Natronlauge (äq. HCl 0,1 p. c.) wurde schon eine nur sehr schwache Opalescenz erreicht. — Bei Zusatz von 0,1 C.-C. kohlensaurem Natron wurde eine Opalescenz erhalten wie mit der Albuminlösung für sich; bei 0,2 schon eine viel schwächere Opalescenz, die bei mehr Na_2CO_3 aber nur wenig abnahm.

Diese Albuminlösung hätte sich also gegen Säure und Alkohol anders verhalten, als die unter 7 beschriebene, insofern als hier der Niederschlag erst eintrat nach Zusatz von Säure, während er dort durch Säure verschwand. Es scheint, dass der Grund dieser Differenz in einer schwachen, durch Lackmus nicht mehr wahrnehmbaren Alkalescenz der Lösung gesucht werden sollte; denn die Lösung hatte mit Na_2CO_3 neutralisirt werden müssen; bei den Versuchen zum Absättigen der Albuminlösungen ereignete es sich aber fast immer, dass zu viel von dem Reagenz zugesetzt wurde und dieses Ereigniss ist bei dem Neutralisiren mit einem Carbonate um so leichter möglich, als die sogleich erreichte neutrale Reaction nur eine scheinbare ist, weil saures Carbonat entsteht, das nicht reagirt, beim Stehen wieder zu neutralem wird und die Flüssigkeit wieder alkalisch macht.

Neutrales Phosphat in einer der Salzs. 0,1 p. c. äquiv. Lösung verhielt sich ähnlich dem kohlensauren Natron. Bei Zusatz von 0,1 C.-C. zu 2 C.-C. Albuminlösung bewirkte Alkohol nur eine Opalescenz (schwächer als in der Albuminlösung für sich) und wenn der Zusatz allmälig gesteigert wurde bis auf 1,0 C.-C., war eine schwächere, aber in allen Proben gleich starke Opalescenz vorhanden.

Wurde der Albuminlösung saures Phosphat in einer der Salzsäure äquiv. Lösung zugesetzt, so bewirkte Alkohol bei 0,1 C.-C. eine Opalescenz wie in der Albuminlösung für sich, bei 0,2—0,4 nahm die Opalescenz zu, bei 0,5 und 0,6 traten daneben Flocken auf und bei 0,7—1,0 wurde der Niederschlag immer mehr von der milchigen Flüssigkeit abgegrenzt. Diesen Zustand führte sogleich 0,1 C.-C. der der Salzsäure zehnfach äquiv. Phosphatlösung herbei; bei 0,2 C.-C. und darüber trat ein Niederschlag in klarer Flüssigkeit auf.

Von den Neutralsalzen bewirkt Kochsalz in $\pm$ 5 p. c. Lösung schon bei 0,1 Flocken in klarer Flüssigkeit; grössere Mengen Salz änderten nichts. Durch Versuche mit der 0,5 p. c. Kochsalzlösung stellte es sich heraus, dass bei 0,1 C.-C. die Lösung durch Alkohol nur dickmilchig wurde, aber schon bei 0,2 C.-C. ein Niederschlag in fast klarer Flüssigkeit auftrat, von 0,3 C.-C. an aber Niederschlag in ganz klarer Flüssigkeit.

Bei Verwendung von Glaubersalzlösung von 0,5 Grm. in 100 C.-C. war auch bei Zusatz von 1,0 C.-C. zu ebenfalls 2 C.-C. Lösung die Flüssigkeit sogleich nur opalin, erst bei 1,1 C.-C. trat in der Milch ein geringer Niederschlag auf; nach mehrstündigem Stehen hatten sich aber aus der Flüssigkeit mit 0,7—1,1 C.-C. Salzlösung

Niederschläge aus trüber Flüssigkeit abgesetzt. Die Glaubersalzlösung mit 5 Grm. trockenem Salze in 100 C.-C. bewirkte aber schon bei 0,1 C.-C. einen flockigen Niederschlag in fast klarer Flüssigkeit.

Es wurde noch versucht, wie sich eine Salzlösung in einer Albuminlösung verhält, die gerade soviel Säure enthielt, dass sie durch Alkohol nicht mehr gefällt wurde. Dazu wurden immer je 2 C.-C. der Lösung mit 0,4 C.-C. Salzsäure von 0,1 p. c. und dann noch mit Kochsalzlösung von ± 0,5 p. c. NaCl versetzt, ehe der Alkohol hinzugefügt wurde. Es ergab sich, dass bei 0,1 C.-C. Salz die Mischung eine schwache Opalescenz zeigte, welche mit der Menge des Salzes zunahm, aber selbst bei 1,0 C.-C. noch nicht so stark war, dass die Flüssigkeit undurchsichtig gewesen wäre.

Mit der Albuminlösung habe ich noch die Temperaturen ermittelt, bei welchen in einzelnen Proben nach Zusatz von Salzsäure (0,1 p. c.), saurem Phosphat (10fach äquiv. HCl 0,1 p. c.) und Kochsalz (± 5 p. c.) Gerinnung eintrat. Die Reagentien wurden in der unten angegebenen Menge immer zu je 5 C.-C. Albuminlösung gesetzt. Um die beim Erwärmen eintretenden Veränderungen der Albuminlösungen zu beobachten, wurde ein Theil der Mischung in ein enges U-Rohr gefüllt und dieses in Wasser getaucht, welches langsam erwärmt wurde. Ein Normalthermometer gab die jeweilige Temperatur des Wassers an. An das eine Ende des Glasrohres war ein kurzes Stück Kautschukrohr angesetzt, um durch Comprimiren und Lüften desselben die Flüssigkeit im Rohre in Bewegung setzen zu können, weil auf diese Weise der Eintritt der Flockenbildung sicherer wahrgenommen werden konnte, als wenn die Eiweisslösung ruhig war.

Die einzelnen Stadien der Gerinnung lassen sich nur schlecht fixiren und es haben deshalb die Bestimmungen etwas Unsicheres. Am besten lässt sich die Flockenbildung erkennen, auf welche also für die Gerinnungstemperaturen der Hauptwerth zu legen ist. Ich habe notirt den Eintritt der Opalescenz, die deutliche Zunahme derselben, das Auftreten einer schwachen Milch und die Flockenbildung und zwar in folgenden Proben:

Es wurde zugesetzt		Opalescenz		Milch	Flocken
Reagens	C.-C.	Eintritt	Zunahme		
HCl	0,3	41,0	47,4	57,8	61,1
saures	0,5	49,7	55,0	60,7	63,2
Phosphat	1,0	50,0	55,0	60,5	62,9
NaCl	0,5	46,5	71,2	74,6	76,4
	1,0	44,5	73,0	75,6	78,6
	NaCl 0,2	57,0	60,0	67,0	68,0
HCl 0,3 C.-C.	NaCl 0,5	43,6	57,4	68,8	69,6
	NaCl 1,0	52,2	63,0	70,9	71,3

Darnach ist die Gerinnungstemperatur am höchsten in den Flüssigkeiten, in welchen die Flockenbildung durch Salz allein hervorgerufen wird, und zwar um so höher, je mehr Salz zugegen. Am niedrigsten ist sie in der blos mit Säure versetzten Lösung; auch in der säurehaltigen Flüssigkeit wird die Gerinnungstemperatur durch Kochsalz heraufgerückt, um so höher, je grösser der Salzgehalt ist. Das saure Phosphat bewirkt die Flockenausscheidung bei einer Temperatur, welche wenig höher liegt als bei der durch Salzsäure hervorgerufenen Gerinnung; eine Vermehrung des Phosphates hat keine Steigerung der Gerinnungstemperatur zur Folge, es fällt hier bei den angewandten Mengen die Salzwirkung des Phosphates weg, es kommt nur seine Wirkung als Säure zur Geltung.

Wenn ich aus meinen eigenen Untersuchungen das hervorhebe, was in dem Streite zwischen Heynsius und Aronst.-Schmidt zunächst von Belang ist, so hat sich mir ausnahmslos ergeben, dass die möglichst salzarmen Albuminlösungen sowohl beim Kochen als bei Zusatz von Alkohol mindestens starke Opalescenzen, in der Mehrzahl der Fälle aber ausserordentlich starke Trübungen, selbst theilweise Niederschläge zeigten. Ich bin also im Wesentlichen ganz zu denselben Erfahrungen gelangt wie Heyns. und würde, wie er, die Richtigkeit der Aronstein-Schmidt'schen Beobachtungen bestreiten müssen.

Allein meine Untersuchungen haben mir ein volleres Verständniss der von Heynsius bekämpften Beobachtungen eröffnet, und ich glaube behaupten zu dürfen, dass die Angaben von Schmidt in den wesentlichsten Punkten durchaus nicht von meinen und Heynsius' Erfahrungen abweichen. Zwar sagt Schmidt, in reinen Albuminlösungen wird durch Kochen, sowie durch Alkoholzusatz bloss eine Opalescenz erzeugt, während Heynsius sowie ich starke Trübungen oder sogar theilweise Niederschläge beobachteten. Allein Schmidt hält es für nothwendig zu bemerken, dass diese Opalescenzen so dicht gewesen seien, dass man sie recht wohl für Gerinnungen hätte halten können. Es ist hieraus ersichtlich, dass in Rücksicht auf die äussere Erscheinung des Vorganges beim Erhitzen oder Alkoholzusatze eine völlige Identität der Beobachtungen vorliegt.

Es könnte nun immerhin zweifelhaft erscheinen, ob die Opalescenz, als welche Schmidt die Trübung bezeichnet, wesentlich verschieden sei von einer Eiweissgerinnung. Aber Schmidt hat selbst durch eingehende u. charakteristische Reactionen festgestellt, dass das Eiweiss in salzarmer und neutraler Lösung beim Kochen (und Alkoholzusatze) im Grunde dieselbe chemische Veränderung erleidet, wie das Eiweiss in einer salzhaltigen, nicht neutralen Lösung, nur mit dem Unterschiede, dass sich das durch Kochen veränderte Albumin aus reiner Lösung nicht in Flocken abscheidet. Das Wesentliche des Vorganges beim Kochen einer Albuminlösung, mag sich das Albumin in Flocken abscheiden oder nicht, mag die Eiweisslösung salzhaltig sein od. nicht, neutral reagiren oder nicht, besteht aber in der von Schmidt auch an der reinen Albuminlösung erkannten Umwandlung des Albumins zunächst in Protein; und von Nebenumständen, wie Säuregehalt oder Salzgehalt — also von etwas ganz Zufälligem und Willkürlichem hängt es ab, ob sich das Eiweiss in Flocken ausscheidet oder als milchige Trübung in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Das also, was Sch. als Ursache der Opalescenz bezeichnen wollte, muss als die allgemeine Ursache der Gerinnung des Albumins betrachtet werden. Ich trage also aus diesen inneren, aus dem chemischen Vorgange abgeleiteten Gründen kein Bedenken, jene Veränderungen, welche das reine Eiweiss beim Kochen oder Alkoholzusatze erfährt, als eine Coagulation zu bezeichnen, um so weniger, als auch der bisherige Sprachgebrauch für diese Bezeichnungsweise geltend gemacht werden kann. Wenn bei dem Versuche, aus einer natürlichen Albuminlösung Eiweiss in filtrirbarer Form abzuscheiden, die Flüssigkeit blos milchig trübe wurde und nur undeutliche Gerinnsel aufwies, hat man bisher keinen Anstand genommen, diese Umwandlung des Albumins auch als eine Gerinnung zu bezeichnen. Will Sch. für diesen speciellen Fall einen besonderen Terminus, den der Opalescenz, einführen, so ist im Grunde dagegen nichts einzuwenden; nur darf nicht vergessen werden, dass diese Opalescenz nichts weiter ist als eine der Gerinnungsformen des Albumins.

Nach diesen Erfahrungen würde sich also das reine Albumin in seinem chemischen Verhalten durch nichts unterscheiden von dem Albumin in natürlichen Eiweisslösungen.

Das Verdienst der Schmidt'schen Untersuchung liegt also nach diesen Ausführungen nicht in dem Nachweise, dass das reine Albumin beim Kochen nicht coagulirt, denn dieser Nachweis ist nicht geführt; sondern in dem Nachweise, dass das als rein angenommene Albumin beim Erhitzen für sich schon diejenige chemische Verän-

derung erleidet, die der Gerinnung in seinen natürlichen Lösungen zu Grunde liegen und von der sich bis jetzt nicht angeben liess, in wie weit sie abhängig sei von der Gegenwart anderer Substanzen (Säuren, sauren Salzen, Alkalien, Neutralsalzen).

Zwischen den einzelnen Forschern findet in einem Punkte keine Uebereinstimmung Statt, nämlich in Bezug auf das Verhalten der Säure gegen das Albumin. Heynsius und Huizinga glauben aus ihren Beobachtungen den Schluss ableiten zu dürfen, dass die Fällbarkeit sowohl wie die Löslichkeit des Albumins durch Essigs. nicht allein abhänge von dem relativen Gehalte der Säure und dem in Lösung befindlichen Albumin, sondern ausserdem von der Concentration der Lösung. Der Säurecoagulation und der Lösung durch Säure läge demnach nicht blos ein rein chemischer, nach chemischen Proportionen ablaufender Process zu Grunde. Schmidt dagegen versichert das gerade Gegentheil. Nach meinen Erfahrungen mit Salzsäure und saurem Phosphate ist die flockige Fällung des Albumins strenge gebunden an das gegenseitige Mengeverhältniss zwischen Albumin und fällender Substanz, aber vollkommen unabhängig von der Concentration. Wie sich die anders lautenden Angaben von Heynsius und Huizinga erklären liessen, kann vorläufig dahingestellt bleiben; möglich wäre es, dass in der Anwendung der Essigsäure die Differenz begründet ist, da nach in unserem Laboratorium ausgeführten quantitativen Bestimmungen ein Ueberschuss an Essigsäure das Resultat der Fällung bei Weitem nicht in dem Grade undeutlich macht, als ein Ueberschuss von einer Mineralsäure. Die Fällung des Albumins durch Säure in der Form von Flocken, das ist also die Abscheidung des durch Kochen bereits veränderten (opalescent gewordenen) Albumins in fester Form, wäre demnach ein chemischer Vorgang.

Die Fällung des Albumins durch Salze dagegen wird nach übereinstimmenden Erfahrungen bedingt durch den Wassergehalt der Lösung und dürfte demnach nicht rein chemischer, vielleicht nur physikalischer Natur sein.

Heynsius hat den Versuch gemacht, die ersten Beobachtungen von Aronstein, dass dialysirtes Albumin für sich sowohl als nach Zusatz von Säure weder beim Kochen noch bei Alkoholzusatze opalescirte, auf Nebenumstände zurückzuführen, nämlich entweder auf einen noch rückständigen Alkaligehalt oder auf einen zu grossen Säurezusatz. Die Gerinnungsunfähigkeit des angesäuerten Albumins ist von Schmidt selbst als Irrthum betrachtet worden. Dass Aronstein's dialysirte Albuminlösungen aber noch Alkali enthalten haben mögen, folgt gleichfalls aus sämmtlichen Beobachtungen der übrigen Forscher. Schmidt selbst hebt hervor, dass aus natürlichen Albuminlösungen bei der Dialyse das Alkali nur sehr langsam und später als die Salze verschwinde, dass aber solche Lösungen keine Gerinnungsfähigkeit mehr besitzen. Wenn nun Aronstein bei weiterer Dialyse solcher Lösungen wieder Opalescenzen, Trübungen und Fällungen beim Kochen und Alkoholzusatz hat eintreten sehen, wie Heynsius, Winogradoff, ich selbst, ohne dass Fäulnisszeichen vorhanden waren, beobachtet haben, so liegt in der That nichts näher als die von Heynsius zuerst aufgestellte Erklärung, nämlich dass die Gerinnung ausgeblieben sei, weil die Albuminlösung noch Alkali enthalten hat.

Als eine offene Frage dagegen möchte ich die Reaction betrachten, welche die Albuminlösung am Ende der Dialyse annimmt. Heynsius glaubt, sie sei normaler Weise eine sauere. Ich selbst habe in mehreren Fällen natürliche (alkalische) oder mit überschüssigem Alkali oder kohlensaurem Alkali versetzte Albuminlösungen nach längerer Dialyse sauere Reaction annehmen sehen, wage jedoch nicht zu entscheiden, ob diese saure Reaction dem Albumin eigenthümlich ist oder bedingt war durch fremde das Albumin begleitende Substanzen. Solche Lösungen enthalten, wovon ich mich einige Mal überzeugen konnte, noch Globulin, und es ist daher denkbar, dass die saure Reaction veranlasst wer durch jene Substanz, welche das Lösungsmittel des Globulins darstellt. Nach wenigen eigenen Erfahrungen, die diesen Punkt betreffen,

aber nur beiläufig gesammelt wurden, scheint mir die neutrale Reaction der Albuminlösung wahrscheinlicher.

Die Hypothese von Heynsius, dass das Albumin eine lösliche Verbindung von Erdphosphat mit Globulin sei, scheint mir wenig begründet. Die Gründe, welche Schmidt gegen die Vermuthung anführt, dass das Albumin durch Erdphosphate in Lösung erhalten werde, würden zugleich die Gründe sein gegen die Heynsius'sche Hypothese; und in der That scheinen die Schmidt'schen Beweise viel Wahrscheinliches zu besitzen, wenn auch absolut salzfreies Albumin vorläufig noch nicht dargestellt ist, was mir jedoch nicht ausserhalb der Grenzen der Möglichkeit zu liegen scheint.

Vorliegende Arbeit wurde im medicinischen Laboratorium des Hrn. Professor Huppert in Prag ausgeführt. (Prager med. Wochenschr. 1876. Nr. 34. 35 u. 36; vom Verf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Der grösste Hohofen der Erde befindet sich zu Esch in Luxemburg: 15,820 Ctr. Production pro Woche bei $31^1/_2$-proc. Erzen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 322.)

Ueber das Ozon als Heilmittel. Die medicin. Gesellschaft in Berlin verwahrt sich auf einen Antrag von Siegmund dagegen, dass sie sich mit den therapeutischen Grundsätzen, die Leyden zu wiederholten Malen über das Ozon entwickelt hat, in Uebereinstimmung befinde. (Berl. klin. Wochenschr. No. 31; Pharm. Centralh. 17. 285.)

Verfahren, um Musterzeichnungen für die Gravüre auf Metall zu übertragen, von G. Witz. Um eine in das Graveuratelier gegebene Musterzeichnung auf Kupferplatten, Kupfer- oder Messingwalzen, sowie auf Stahlmoletten zu übertragen, empfiehlt der Verf. ein in den Druckereien Barcellonas heimisches, wohlerprobtes Verfahren. Nach demselben wird die Zeichnung des Dessinateurs auf sogen. Stroh- oder Flachspapier durchgepaust, indem man den Conturen derselben mit einem Pinsel oder mit einer Rabenfeder nachgeht, die mit einer aus rothem Jodquecksilber, etwas Bleiweiss und ganz wenig Gummiwasser bestehenden Zeichenfarbe gefüllt sind. Wenn die Federzüge getrocknet sind, wird das Strohpapier an seinen vier Enden auf das für die Gravüre bestimmte, zuvor vollkommen gereinigte, von aller Fettigkeit befreite Metall mit Wachs hübsch glatt aufgeklebt, gewöhnliches Papier darüber gelegt und das Ganze durch einen mässigen Druck beschwert. Soll direct auf eine Druckwalze gravirt werden, so umwickelt man das aufgelegte Strohpapier spiralförmig mit einem handbreiten Streifen von gut calandertem, straff gespanntem Baumwollzeug, das seinerseits wieder rechts und links mit zwei Tuchfetzen um die Walze befestigt ist. Nach Verfluss von einigen, höchstens 12 Stunden nimmt man das Pauspapier wieder von dem Metall weg und bemerkt nun auf letzterem die gegebene Zeichnung in matten, von der durch das Jodquecksilber nicht angegriffenen, glänzenden Fläche sich deutlich abhebenden Zügen. Setzt man sodann die Platte oder die Walze oder die Molette einige Tage der Luft aus, so entwickeln sich aus den matten Conturen gut sichtbare, mehr oder weniger dunkle, graue Linien, welche durch Reiben mit feuchten oder trockenen Fingern sich nicht entfernen lassen, die also jedenfalls unter der Hand des Graveurs nicht verschwinden. Bewahrt man eine solche Pauszeichnung an einem vor dem Sonnenlichte geschützten Orte auf, so kann sie noch nach einigen Monaten immer wieder zu vollkommen deutlichen Abdrücken auf Metall benützt werden. Das für diese Zeichenfarbe verwendete Einfach-Jodquecksilber wird in bekannter Weise dargestellt durch Versetzen einer Lösung von 40 Grm. Sublimat in 0,5 Lit. Wasser mit einer solchen von 50 Grm. Jodkalium in derselben Menge Wasser. Man erhält 66 Grm. Niederschlag, welcher mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abtrocknen auf dem Filter unter Abschluss des Sonnenlichtes getrocknet wird. (Polyt. Journ. 221. 355.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Siebenter Jahrgang. 1876.

I. Sach-Register.

Abdampfvorrichtung für Hüttenlaboratorien (Thau) 552.
Abfallstoffe, Verwerthung ders. (Fischer) 141.
Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Pflanzen für flüssige Düngemittel (Lissauer) 216.
Acaciengummi, Entstehung dess. (Möller) 648.
Acetäthylamid, Verh. gegen PCl_5 (Wallach und Hoffmann) 82.
Acetaldehyd, Verh. dess. geg. Zinkäthyl (Wagner) 468.
Acetamid, Darst. (Smit) 70. — Verh. geg. Chlor (Prevost) 628.
Acetamine, aromatische, Oxydation ders. mittels Kaliumpermanganat (Hofmann) 773.
Acetanilid, Verh. gegen PCl_5 (Wallach u. Hoffmann) 82. — Verh. gegen Chlor (Beilstein u. Kurbatow) 116. — Verh. geg. salpetrige Säure (Fischer) 438. — (Heintz) 818.
Acetessigäther, Oxydation dess. (Emmerling u. Oppenheim) 644. — Verh. gegen Anilin (Oppenheim u. Precht) 645.
Acetessigsäure, Aether ders. (Emmerling und Oppenheim) 644.
Acetoessigäther, Bildung (Oppenheim u. Precht) 354.
Acetoguanamin, Spaltungsproducte desselben (Nencki) 259.
Aceton, Vork. im Harn eines Diabetikers (Markownikoff) 134. 742. — Condensationsproducte dess. (Claisen) 309.
Acetonbasis, fünfte (Heintz) 486.
Acetophenonchlorid (Dyckerhoff) 740.
Acettoluidid, Verh. geg. PCl_5 (Wallach u. Fassbender) 740.
Acetylamidophenol (Ladenburg) 820.
Acetylamyrin (Buri) 438.
Acetylcyanür (Fileti) 211.
Acetylen, Oxydation dess. durch übermangans. Kali (Berthelot) 68. — therm. Bildung (Berthelot) 136.
Acetylendibromür, Darstellung (Sabanejeff) 770.
Acetylpersulphocyansäure (Clermont) 452.
Acetylphenylnitrosamin (Fischer) 438.
Acetylsulphocyanür (Miquel) 37. — Verh. gegen Anilin (Miquel) 371.
Acetylsulphoharnstoff (Miquel) 180.
Acetylvaleriansäureäther, Derivate dess. (Demarçay) 675.
Achat, Veränderungen dess. (Friedel) 21. 455.
Achrematit (Mallet) 71.
Acidalbumin, Verhältniss dess. zum Alkalialbuminat (Soyka) 361.
Acidimeter nach Fournier (Suillot) 472.
Ackererden, Zusammensetzung solcher aus der Auvergne (Truchot) 38. — Einfl. ders. bei der Nitrification der stickstoffhalt. organ. Substanzen im Dünger (Boussingault) 343. — quantit. Analyse ders. (Wittstein) 696.
Aconit, Alkaloide dess. (Beckett u. Wright) 54.
Aconitine, zur Geschichte ders. (Flückiger und Hanbury) 326.
Aconitsäure, Verhalten gegen HBr (Sabanejeff) 787.
Addition, directe (Markownikoff) 2. 18. 33.
Adiabate (Clausius) 753.
Adonis vernalis, Bestandtheile (Linderos) 725.
Aepfelbäume, Erschöpfung des Bodens durch dies. (Pierre) 7.
Aepfelsäure, optisch-wirksame (Bremer) 69. — Bildung aus Fumarsäure (Loidl) 533. — Chloralid ders. (Wallach u. Hansen) 722.
Aërostatischer Versuch (Reuleaux) 737.
Aethenylamidophenol (Ladenburg) 820.
Aether, Verbindungen ders. mit wasserfreien Metallchloriden (Bedson) 69. 324. 660. — Bildung ders. (Berthelot) 313. — Verh. bei gleichzeit. Wirkung von Jod und Aluminium (Gladstone u. Tribe) 627.
Aetherification (Berthelot) 297.
Aethyl, bernsteinsaures, Verh. gegen Kalium (Remsen) 309.
Aethylalkohol, Vorkommen im Pflanzenreiche (Gutzeit) 85. — Verh. geg. Sulphurylchlorid (Behrend) 770.
Aethylaminchlorhydrat, Verh. geg. Chlorkalk (Tscherniak) 243.
Aethylcarboxylamin (v. Zotta) 196.

Aethyldimethylbenzol, symmetrisches, Darstellung (Wroblewsky) 406.
Aethylen, Reaction der Homologen dess. (Le Bel) 4. — Verh. geg. rauchende Schwefelsäure (Berthelot) 190. — Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Aethylenbromid, Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564.
Aethylenchlorhydrat, Verh. geg. Brom (Demole) 420.
Aethylenglykol, Darstellung (Börnstein; Demole) 452.
Aethylenhydrür, Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Aethylenoxyd, Substitutionsproducte dess. (Demole) 179.
Aethylglykol, Darstellung (Börnstein) 595.
Aethylhydroxylamin (Lossen u. Zanni) 694.
Aethylidendiacetat (Schiff) 341.
Aethylidenjodäthylin (Demole) 611.
Aethyloxamäthan (Wallach u. West) 273.
Aethylpentasulphid (Claesson) 214.
Aethylphenylacetylen (Morgan) 54. 387.
Aethylphenylsulphoharnstoff (Weith) 84.
Aethylpropylcarbinol (Völker) 354. 786.
Aethylschwefelsäure, Verh. im Thierkörper (Salkowski) 262.
Aethylsuccinimid (Menschutkin) 692.
Aethylsulphüre (Claesson) 214.
Aethyltetrasulphid (Claesson) 214.
Aetzalkalien, Bereitung ders. aus ihren Carbonaten (Juroi) 272. — quantit. Bestimm. ders. (Grete) 603.
Agar-Agar (Reichardt) 629.
Aggregatzustand, weicher und halbflüssiger (Pfaundler) 225. 785.
Akrolein, Verh. gegen Blausäure (Gautier und Crommydis) 627.
Alanin (Engel) 69.
Alantcampher (Kallen) 262.
Alaun, Fabrication dess. unter Druck (Faudel) 279.
Alaunfabrication (Sobrero) 499.
Albumin (Heynsius) 630. — Regeneration von verdorbenem (Wagner u. Witz) 123. — Verh. gegen Baryt (Schützenberger und Bourgeois) 310. — salzsaures (Haas) 795.
Aldehyd, Oxydation dess. durch übermangans. Kali (Berthelot) 68. — der Aethylreihe, Einw. von Brom u. Chlor auf dens. (Pinner) 164 — therm. Unters. über dens. (Berthelot) 170. — Rückbildung dess. aus Benzolabkömmlingen (Erlenmeyer) 276. — Additionsproducte dess. (Schiff) 341. 420.
Aldehydammoniak, Zersetzung (Lubawin) 147. — Verbindungen dess. mit Senfölen (Schiff) 420.
Aldehyde, aromatische, neue Bildungsweise (Reimer) 387. — Darstellung (ter Meer) 561.
Aldehydverbindungen (Hepp u. Spiess) 787.
Alizarin, Darst. aus Anthracensulphosäure (Auerbach) 54. — Bildung durch Reduction von Rufigallussäure (Widmann) 116. — Darstellung (Baeyer, Weskott u. Siller) 208. — künstliches, neues Verfahren zum Färben mit (Forster) 368.
Alizarinroth, Unterscheidung dess. vom Extractroth (Wagner) 588.
Alkalien, Bestimmung ders. (Kretschy) 119.
Alkalimetalle, Bestimmung in Silicaten (Terreil) 72. — Spectrum ders. in Geissler'schen Röhren (Salet) 177. 257.
Alkalisalze, Prüfung ders. auf Arsen (Patrouillard) 696.
Alkaloid, ein dem Colchicin sehr ähnliches im Bier (Dannenberg) 473. — (v. Geldern) 605. — das des verschimmelten Maismehls (Brugnatelli u. Zenoni) 788.
Alkaloide, Wirkung der Säuren auf deren Rotationsvermögen (Oudemans) 78. — forensische Unters. auf dies. (Liebermann) 200. — giftige, Auffindung ders. (Selmi) 249. — natürliche, Verh. ders. geg. organ. Säuren (Wright u. Beckett) 373. — Verh. ders. gegen Schwefelwasserstoff (Schmidt) 438. 635. — Beitrag zur Abscheidung ders. (Vogel) 456. — Reagens für dies. (Godeffroy) 649. 809. — Löslichkeitsverhältnisse ders. (Prescott) 773.
Alkaloidgehalt der Pflanzen, Einfl. stickstoffreicher Düngung auf dens. (Jobst) 192.
Alkohol, Zersetzung durch Aluminium u. dessen Halogenverbindungen (Gladstone u. Tribe) 68. 368. — secundärer, Darst. dess. (Kanonnikoff u. Saytzeff) 228. — Verk. dess. im Organismus (Rajewsky) 326. 357. — neues Reagens auf dens. (Davy) 713. — brennbarer, Nachw. dess. in Bier u. Wein (Tollens) 777.
Alkohole, physiolog. Wirkung ders. (Pierre) 7. — polyatomige (Lorin) 36. — Verh. ders. geg. Schwefelsäuremonhydrat (Berthelot) 202. — Synthese ders. mittels gechlorten Aethers (Lieben) 294. — therm. Bildung ders. (Berthelot) 297. — mehratomige, Erkennungsmittel für dies. (Lorin) 340. — Formeln ders. (Odling) 547. — einatomige, Verh. geg. Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 714.
Alkoholferment, vermeintliches in dem Hopfen (Soxhlet) 802. — intracellulare Bildung dess. (Fremy; Pasteur) 663.
Alkoholgährung der Früchte etc. (Luca) 695.
Alkoholgehalt der Früchte (Gautier) 535.
Alkoholhefe, reine, Darst. (Traube) 295. 725.
Alkoholometrie durch Destillation (Maumené) 634.
Allantoin, Bildung aus Harnsäure im Thierkörper (Salkowski) 601. — Synthese dess. (Grimaux) 660.
Allyldimethylcarbinol (Saytzeff) 194. 819.
Allylen, Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 410.
Allylphenylsulphoharnstoff (Weith) 84.
Allylsenföl, Verh. geg. alkohol. Kali (Schiff) 739.
Aloë, krystall. Bestandth. ders. (Tilden) 131. — Färben mit (Preston) 390.
Aloin der Barbadosaloë (Schmidt) 535.
Aluminium, Volta'sche Polarisation dess. (Beetz) 49. — Erhöhung der chemischen Activität desselben (Gladstone und Tribe) 100. — Krystallisation desselben aus dem Glase (Ebell) 424.
Aluminiumeisencyanür (Wyrouboff) 691.

Aluminiumoxyd, Phosphate dess. (Millot) 194.
Aluminiumsilicat, wasserhaltiges (Daubrée) 617.
Aluminiumstickstoff (Mallet) 578.
Aluminiumsulphat, Fabrication aus Hohofenschlacken 591.
Amalgame (de Souza) 114. 674. — Verh. ders. geg. den galvan. Strom (Obach) 193.
Amanitin (Harnack) 355.
Ameisensäure, krystallisirbare (Lorin) 36. — volumetr. Bestimm. ders. (Portes u. Ruyssen) 683. — Elektrolyse ders. (Bunge) 819.
Amesit (Pisani) 680.
Amide, Verh. geg. Acetyl- und Benzoylchlorid (Kretzschmar) 233. — Verh. geg. Jodcyan (Hübner u. Frerichs) 549.
Amidine, die, einbasischer organischer Säuren (Bernthsen) 406.
Amidoazophenylen (Ladenburg) 246.
Amidoazotoluylen (Ladenburg) 246.
Amidocuminsäuren, isomere (Paterno u. Fileti) 218.
Amidonaphtalinsulphosäure (Clève) 723.
Amidophenol, Verh. geg. Chlorkohlensäureäther (Groenvik) 198.
Amidophenylsäure (Michaelis u. Benzinger) 437.
Amidophosphenylsäure (Michaelis u. Benzinger) 437.
Amidosulphobenzolsäuren, Constitution ders. (Limpricht) 325.
Amine, Verh. geg. Chlorkalk (Tscherniak) 243.
Ammon, molybdänsaures, Verh. von dessen salpeters. Lösung zum Lichte (Jungk) 754.
Ammoniak, atmosphärisches, Austausch dess. zwischen den natürl. Wässern u. der Atmosphäre (Schlösing) 66. 305. 433. — Austausch dess. zwischen Atmosphäre u. Ackererde (Schlösing) 481. — als constanter Gemengtheil der Schwefelsäure (Storer) 67. — schwefelsaures, Reinigung (Esilman) 87. — Quellen dess. im destill. Wasser (Brücke) 99. — Bestimmung dess. im Seinewasser (Boussingault) 279. — salpeters., pyrogene Zersetzung dess. (Berthelot) 403. — salpeters., Wärmeerscheinung beim Lösen dess. (Tollinger) 529. — das der natürl. Wässer (Houzeau) 712. — Bestimm. dess. in seinen Salzen (Pellet) 726.
Ammoniakgas, Absorption dess. durch schwefels. Kalk (Jenkins) 339.
Ammoniaklösung, alkoholische, Verhalten gegen α-Dinitrochlorbenzol (Wilgerodt) 581.
Ammoniaksalze, Flüchtigkeit ders. (Berthelot) 403.
Ammonium (Kern) 130. — essigs., Darstellung (Smit) 68. — Verbindungen dess. (Lossen) 612. — sulphomolybdänsaures als Reagens auf Morphin (Nagelvoort) 713.
Ammoniumbasen, muscarinartig wirkende (Schmiedeberg u. Harnack) 554.
Ammoniumsalze, Zersetzung ders. durch Kalium- u. Natriumsalze (Dibbits) 162. 737.
Ammoniumverbindungen, Constitution (Meyer u. Lecco) 276.
Amygdalin, Giftigkeit dess. (Moriggia u. Ossi) 295.
Amylalkohol, rechtsdrehender (Le Bel) 328. — activer (Le Bel) 548. — Löslichkeit dess. in Wasser (Alexejeff) 786.
Amylen (Flavitzky) 818. — Verh. geg. rauchende Schwefelsäure (Berthelot) 191. — Verh. dess. zur unterchlorigen Säure (Henry) 660.
Amylenbromür (Wagner u. Saytzeff) 308.
Amylene verschiedenen Ursprungs (Wischnegradski) 595. — Isomerie der aus dem Gährungsamylalkohol (Flavitzky) 809.
Amylenhydrat (Flavitzky) 819.
Amylglykol (Wagner u. Saytzeff) 130. 308. — Darstellung (Flavitzky) 818.
Amyljodid aus käuflichem Amylen (Wischnegradski) 818.
Amylschwefelsäure, Verh. im Thierkörper (Salkowski) 262.
Amyltoluol (Pabst) 406.
Amyrin (Buri) 438.
Analcim von Friedeck (Schrauf) 231.
Anatas, neue Ausbildung dess. (vom Rath) 21.
Anethol, Derivate (Landolph) 182. — Verh. geg. Phosphorsuperchlorid (Landolph) 182.
Anetholhydrür, Verh. geg. alkohol. Kali (Landolph) 182.
Angelicawurzel, chem. Bestandth. ders. (Brimmer) 183. 423.
Anhydridbildung, intermediäre (Salomon) 98.
Anhydrobenzoyldiamidobenzol (Sennewald) 549.
Anilin, reines, Darst. (Rosenstiehl) 228. — Verh. geg. Chloral u. Chloralhydrat (Amato) 246. — Elektrolyse der Derivate dess. (Goppelsröder) 452. — Neue Reaction auf dass. (Jacquemin) 633. — Unterscheidung dess. von Phenol (Jacquemin) 634. — Verh. geg. Jodschwefel (Merz u. Schmidt) 629.
Anilinchlorhydrat, Verh. geg. Toluidin (Girard u. Willm) 267.
Anilinschwarz (Rosenstiehl) 325. — (Nietzki) 470. — Bildung dess. (Goppelsröder) 19. — (Coquillion) 164. — (Meyer) 230. — Theorie der Bildung dess. (Rosenstiehl) 457. — elektrolytisches (Goppelsröder) 165. — Fortschritte in der Industrie dess. (Guyard) 439. — Erzeugung dess. mittels der Vanadinsalze (Guyard) 120. — Elementaranalyse dess. (Goppelsröder) 501.
Anthracen, Fabrication dess. (Duprey) 94. — Derivate dess. (Perkin) 758. — Bestimm. des reinen im Rohanthracen (Meister, Lucius u. Brüning) 810. — Prüfung dess. (Versmann) 823.
Anthrachinon, Darstellung (Henniges) 694. — (Baeyer, Weskott und Siller) 208. — Elektrolyse der Derivate dess. (Goppelsröder) 452.
Anthracit, Vercoakung von, in Süd-Wales (Hackney) 135. — Gewinnung und Aufbereitung dess. in Pensylvanien 488.
Anthraflavinsäure (Schunk u. Römer) 149. 373.
Anthraflavon (Rosenstiehl) 470. — Nitroderivate dess. (Schardinger) 116.
Anthraflavonsäure, Nitroderivate ders. (Schardinger) 677.
Anthranol (Liebermann u. Topf) 724.
Anthrapurpurin (Schunk u. Römer) 470. — Bildung dess. (Perkin) 355. 663.
Anthraxanthinsäure (Ullrich u. v. Perger) 230. 501.
Antimon, Bestimmung dess. im Letternmetall

(Bartley) 39. — Jodide dess. (Mc. Ivor) 658. — quant. Bestimm. dess. auf elektrolyt. Wege (Wrighton) 790.
Antimoneisencyanür (Wyrouboff) 691.
Antimonmercaptid (Claesson) 214.
Antimontrichlorid, Zersetzung (Mc. Ivor) 67.
Antimontrijodid (Mc. Ivor) 68.
Antimonwasserstoff (Jones) 339. 611.
Anziehung, akustische (Dvorak) 241.
Apiol (v. Gerichten) 807.
Apomorphin (Mathiessen u. Wright) 248.
Apophyllit, thermoelektr. Eigensch. dess. (Hankel) 226.
Apparate, wissenschaftliche, Ausstellung in London 48.
Aräometer (Hirsch) 673. — graduirte (Fleischer) 785. — hydrostatisches (Hess) 657.
Aricin (Hesse) 438.
Arkansit (vom Rath) 617.
Arragonit an der Oberfläche eines Meteoriten (Smith) 632.
Arsen, aromatische Verbindungen dess. (Michaelis) 806. — Bestimmung (Mc. Ivor) 72. — Bestimm. geringer Mengen dess. (Crommydis) 473. — Bestimm. dess. in Alkalisalzen (Patrouillard) 696. — Bestimm. dess. in thier. Substanzen (Gautier) 696. — Fluorverbindungen dess. (Mc. Ivor) 67. — Nachweis dess. (Davy) 618. — Nachweis im Weine (Husson) 650. — Sulphocyanate dess. (Miquel) 692. — Sulphüre dess. (Nilson) 292. 594. — Trennung dess. von Antimon, Zinn, Kupfer etc. (Prescott) 696. — Verbindungen dess. (v. Janovsky) 145. — Vork. in antiken Bronzen (Spirgatis) 605.
Arsenjodid, Bereitung (Babcock) 818.
Arsenmercaptid (Claesson) 214.
Arsenrückstände, Unschädlichmachung ders. bei der Anilinfarbenfabrication (Winkler) 651.
Arsensäure, Bestimm. durch Alkalimetrie (Stolba) 727.
Asbestindustrie in Amerika 47.
Asparagin (Guareschi) 771. — Umwandlung dess. in den Pflanzen (Marcadante) 199. — Zusammenhang dess. mit Proteinsubstanz (Sachsse) 584.
Asparaginsäure (Guareschi) 771. — ein Product der künstlichen Verdauung von Weizenkleber durch die Pankreasdrüse (v. Knieriem) 424.
Atmosphäre, Temperatur der höheren Schichten (Mendelejeff) 49. — Verunreinigung ders. durch Fabriken u. Gewerbe 270. — Gehalt ders. an Kohlensäure (Claesson) 296.
Atome, absolutes Gewicht ders. (Annaheim) 690.
Atomgewichte, arithmetische Relationen zwischen dens. (Hodges) 66.
Atomtheorie (Bourgoin) 785.
Atomvolume, die, organischer Verbindungen (Hermann) 564.
Atropin, Nachweis dess. in Vergiftungsfällen (Selmi) 297. — schwefelsaures, locale Wirkung dess. (Zeller) 809.
Attraction, polarelektrische, suspendirter Theilchen in Flüssigkeiten (Holtz) 209.
Augit, gelber, krystallogr. Bestimm. dess. (vom Rath) 21. 617.
Aurantia (Gnehm) 729. — (Martius) 729. — (Gnehm) 822.
Aurantiin (Hoffmann) 535.
Ausdehnung, galvanische (Edlund) 498.
Ausdehnungscoëfficienten, thermische, der Körper (Puschl) 529.
Ava (Jordan) 789.
Azobenzol, neue Bildung dess. (Anschütz und Schultz) 773. — Bromirung dess. (Gessner) 804. — Verh. geg. Antimonchlorür (Boydanoff) 820.
Azonitroäthylmetanitrophenol (Hallmann) 341.
Azonitroäthylorthotolyl (Barbieri) 341.
Azonitroäthylparabromphenyl (Wald) 341.
Azonitroäthylparatolyl (Barbieri) 341.
Azonitropropylphenyl (Meyer) 841.
Azophenol (Jäger) 84.
Azotometer (Wagner) 775. — Anwendung dess. zur Ammoniakbestimmung (Pagel) 775.
Azoverbindungen, Bildung (Fleischer) 579. — gechlorte (Laubenheimer) 84. — gemischte (Meyer) 341.
Bachwasserrieselung (König) 809.
Bakterien, Sauerstoff übertragende Wirkung ders. (Meusel) 85. — Entwicklung ders. bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff (Hüfner) 601. — Urzeugung ders. (Pasteur) 664.
Bankulöl (Heckel) 407.
Barium, Einw. von Salpeters. auf die Phosphate u. Arseniate dess. (Duvillier) 51. 626. — brenztraubensaures, Zersetzung dess. (Böttinger) 69. — salpetrigs., Krystallform (Friedel) 163. — Flüchtigkeit dess. (Mallet) 674.
Bariumsuperoxyd, thermische Bildung (Berthelot) 99.
Baryt, Vork. dess. im Gichtstaube (Schwarz) 23. — Anwendung dess. zum Entschälen der Seide (du Motay) 464. — Bestimmung dess. durch chroms. Kali (Pellet) 762.
Barythydrat zur Kohlensäureabsorption (Claesson) 296.
Bastit (Pisani) 680.
Batterie, Clamond's thermoelektrische (Loiseau) 29. — neue galvanische, ohne schädliche Dämpfe (Gibbs) 209. — Leydner, Formveränderungen ders. (Holtz) 401.
Baumwolle, Bestimm. ders. in Garnen (Bayer) 791.
Benzanilid (Miquel) 371.
Benzenylamidophenol (Ladenburg) 820.
Benzhydroxamsäureäthylester (Waldstein) 595.
Benzhydrylbenzoesäureanhydrid, β- (Rotering u. Zincke) 500.
Benzidin, Verh. geg. α-Dinitrochlorbenzol (Wilgerodt) 582.
Benzidinharnstoff (Claus u. Mählmann) 549.
Benzoesäure, Verh. geg. Aethylnitrat (Fittica) 566. — Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564.
Benzol, Constitution (Billiet u. Ador) 84. — Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure (Berthelot) 187. — Formel dess. (Hübner) 245. — (Ladenburg) 371. — als Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 409. — Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564. — Vork. dess. im

Harzöl (Smith) 565. 709. — Behandlung dess. mit jodhaltigem Brom (Merz u. Gessner) 613. — Substitution in dems. (Beilstein u. Kurbatow) 709. — (Nölting) 805. — Bromirung dess. (Gessner) 804. — jodirte und bromirte Azoverbindungen dess. (Gabriel) 787.
Benzolderivate, Constitution (Wroblewsky) 629. — elektrochem. Studien (Goppelsröder) 677.
Benzoldisulphosäure (Barth und Senhofer) 101. 676. — (Berthelot) 187. — (Körner und Monselise) 661.
Benzolkalium (Abeljanz) 197.
Benzolsulphosäure, Verh. gegen Schwefelsäure (Barth u. Senhofer) 101. 676. — (Berthelot) 187.
Benzophenon, Verh. geg. alkohol. Kali (Sagumeni) 294.
Benzoyläthylharnstoff, Verh. geg. Acetylchlorid (Kretzschmar) 239.
Benzoylallophansäureäther, trockne Destillation dess. (Kretzschmar) 237.
Benzoylsulphocarbimid, Verh. geg. Fettalkohole (Miquel) 516.
Benzoylsulphoharnstoff (Miquel) 181.
Benzylbenzoesäure, β- (Rotering u. Zincke) 500.
Benzylbenzoesäuren (Rotering u. Zincke) 341.
Benzyl-Benzoyl-Sulphoharnstoff (Miquel) 371.
Benzylharnstoff (Paterno u. Spica) 213.
Benzyljodid, Verh. geg. Silbernitrit (van Renesse) 806.
Benzylnaphtyl (Miquel) 647.
Benzylphenol, neue Darstellungsweise (Paterno u. Fileti) 214.
Benzylselenverbindungen (Jackson) 195.
Benzylsulphoharnstoff (Paterno u. Spica) 213.
Benzylverbindungen, substituirte (Jackson und Lowry) 147.
Bergwerksbetrieb Oesterreichs im J. 1874 31.
Bergwerksproduction in Russland 884. — in Preussen im J. 1875 688.
Bernsteinhandel in den letzten 10 Jahren (Marcinowski) 746.
Bernsteinsäure, Bildung aus activer Weinsäure (Bremer u. van't Hoff) 243. — Untersuchungen üb. dies. (Bourgoin) 386. — Vork. in unreifen Trauben (Brunner u. Brandenburg) 612.
Beryll, Verbindungen dess. (Atterberg) 35. — thermoelektr. Eigensch. dess. (Hankel) 226.
Bessemerofengase, Zusammensetzung (Tamm) 103.
Betaine (Brühl) 195.
Betulin (Hausmann) 725. — krystallinisches (Wileschinsky) 788.
Bienenwachs, künstliches (Hell) 776.
Bier, Unters. dess. (Haarstick) 201. — (Hilger) 288. — Wiener (Schwackhöfer) 232.
Bierwürze, das Hopfen ders. (Schwarz) 24.
Bilder, die, optischer Apparate (Kruss) 402.
Bilirubin, Verh. geg. Brom (Maly) 520. 585.
Biliverdin, Reactionen dess. (Thudichum) 536. 711.
Biotit, lithiumhaltiger (Hawes) 502.
Bittermandelöl, künstliches (Lippmann und Hawliczek) 806.
Bittersalze, Prüfung auf Glaubersalze (Anthon) 552.
Blätter, ausdauernde, Winterfärbung derselben (Haberlandt) 357. — Functionen ders. (Corenwinder) 471. — Zusammensetzung derselben (Flick u. Grandeau) 711.
Blausäure, Nachweis ders. in Vergiftungsfällen (Sokoloff) 603.
Blei, Einw. von Salpeters. auf die Phosphate u. Arseniate dess. (Duvillier) 51. 626. — Reinigung dess. (Luce) 272. — Bestimm. dess. durch chroms. Kali (Pellet) 762.
Bleieisencyanür (Wyrouboff) 691.
Bleinitrat, Verh. geg. Magnesium (Kern) 322.
Bleiofen, Pilz'scher, Modification dess. (Kast) 745.
Bleisulphantimoniat (Pisani) 822.
Bleiweissfabrication (Endemann) 745.
Blicksilber, Probirung dess. auf Gold- u. Silbergehalt (Lindemann) 728.
Blumenfarbstoffe, violette, Benutzung ders. als Reagens (Pellagri) 343.
Blut, Nachw. dess. in gerichtl. Fällen (Reichardt) 57. — forensisch-chemischer Nachweis dess. in wässrigen Flüssigkeiten (Schwarz) 360. — Nachweis dess. in Flüssigkeiten etc. (Böttger) 388. — Coagulation dess. (Glénard) 7. — (Mathieu u. Urbain) 54. 55. 552. — (Gautier) 55. — (Glénard, Mathieu u. Urbain) 439. — physiologischer Zuckergehalt dess. (Abeles) 439. — spectral-analyt. Reaction auf dass. (Vogel) 456. — phosphorhaltige Substanz dess. (Thudichum u. Kingzett) 601. — Unterscheidung des menschlichen und thierischen in trockenen Flecken (Malinin) 763.
Blutalbumin (Witz) 320. — (Starz) 783.
Blutfarbstoffe, zur Spectroskopie ders. (Gänge) 561. — (Vogel) 801.
Blutserum, Unters. dess. durch Dialyse (Schmidt) 86. 790.
Blutuntersuchung, spectroskopische (Gänge, Reichardt) 249.
Boden, Absorptionskraft dess. (Durrwell) 407.
Bodenabsorption (Knop) 741.
Bor (Hampe) 769. — Reactionen der Chlorüre dess. (Troost u. Hautefeuille) 435.
Borate, Einfl. ders. auf die Gewächse (Peligot) 788.
Borax, Darst. aus Stassfurtit (Krause) 111. — antiseptische Eigenschaften dess. (Schnetzler) 358. — (Bedoin) 472. — oktaedrischer (Arzruni) 603.
Borfluorkalium, Anwendung dess. als Flussmittel bei Löthungen (Stolba) 703.
Bormangan, krystallisirtes (Troost und Hautefeuille) 49.
Borneol, Isomere dess. (Montgolfier) 102.
Borsäure, Darst. aus Stassfurtit (Krause) 111. — — geschmolzene, Härten ders. (de Luynes) 108. — Einw. ders. auf die Gewächse (Peligot) 788.
Borsäureäther, Flammenreaction dess. (Weith) 164.
Borsäureallyläther (Councler) 405.
Braunkohlentheer (Burg) 741.
Braunstein, elektr. Leitungsvermögen desselben (Beetz) 657. — Constitution (Laspeyres) 295.
Braunsteinelement, neues (Leclanché) 641.

Brechungsexponenten, die, von Flüssigkeiten u. Glasplatten (Wiedemann) 593.
Brechungsindex, Bestimmung dess. (Terquem u. Trannin) 322.
Brenner, Bunsen'scher, ohne Rückschlag (Morton) 292.
Brennstoffe, Ausnutzung ders. (Fritz) 232.
Brenzcatechin, Reaction dess. (Ebstein u. Müller) 358. — Vork. im Harne (Baumann) 358. — Vork. im menschl. Harne (Ebstein u. Müller) 358. — Vork. im Harn nach Salicylsäuregebrauch (Fleischer) 358.
Brenzterebinsäure, Verh. geg. Bromwasserstoff (Fittig) 227. — Constitution ders. (Mielck) 373.
Benztraubensäure (Böttinger) 564. — Schwefelverbindungen ders. (Böttinger) 886. — Condensationen ders. (Böttinger) 580. — Verh. geg. Zink (Böttinger) 627.
Brenzweinsäure, Bildung ders. (Böttinger) 580.
Brod, Bereitung dess. in Amerika (Sacc) 40. 650.
Brom, amerikanisches 95. — Verwendbarkeit dess. in der Hydrometallurgie etc. (Wagner) 88. — Ersetzbarkeit dess. in den drei Brombenzylbromiden (Jackson) 613. — neue Substitutionsmethode dess. in organ. Substanzen (Damoiseau) 659. — Verh. geg. Schwefelwasserstoff (Naumann) 817. — Erzeugung in Ohio 783.
Bromäthylsulphoharnstoff (Claus und Siegfried) 195.
Bromalide, Darst. (Wallach u. Reincke) 722.
Bromamylen (Wagner u. Saytzeff) 130.
Brombenzylacetat (Jackson u. Lowry) 147.
Brombutylen (Grabowsky u. Saytzeff) 147.
Bromcinchonine, Umwandl. ders. in die entsprechenden Oxybasen (Kopp) 677.
Bromirung, erschöpfende, fetter Kohlenwasserstoffe (Merz u. Wall) 626.
Bromoform, neue Bildungsweise (Rice) 468.
Bromschwefel, Verh. geg. Schwefelwasserstoff (Naumann) 817.
Bromsilber, Unterscheidung von Chlor- u. Jodsilber (Goldschmidt) 297. — Empfindlichkeit dess. für grüne Strahlen (Lea) 513. — Lichtempfindlichkeit dess. (Vogel) 531.
Bromsulphobenzolsäuren (Gundeldach) 437. — (Beckurts) 486.
Bromsulphoharnstoff (Claus u. Siegfried) 195.
Bromvinyl, Verh. zu Kaliumacetat (Kutscheroff) 130.
Bromwasserstoffsäure, gefahrlose Darst. grosser Mengen (Markoe) 127. — gasförmige, Darst. (Bertrand) 163. — elektr. Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Bromzinkäthyl (Gladstone) 99.
Brookit (vom Rath) 21. 617.
Brucin, Reactionen (Pape) 344.
Bryoidin (Buri) 438.
Bürettenhalter (Dietl) 761.
Butter, Verfälschung 47. — Prüfung derselben (Bernbeck) 77. — künstl. (Meidinger) 304.
Butterungsprocess, neue Theorie dess. (Soschlet) 631.
Butylalkohol, secundärer (Wagner) 116. — Verh. geg. Sulphurylchlorid (Behrend) 770. — Löslichk. dess. in Wasser (Alexejeff) 786.
Butylchloral (Liebreich) 552.
Butylchloralhydrat (Garzarolli-Thurnlak) 740.
Butylen, Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 410.
Butylenbromür (Grabowsky u. Saytzeff) 228.
Butylenguanamin (Bandrowsky) 260.
Butylglykol (Grabowsky u. Saytzeff) 147. 228. — (Nevole) 228. 660. — Bildung aus Cyanäthylen (Nevole u. Tscherniak) 228.
Butyron (Tawildarow) 787.
Cacao, Verfälschung 47.
Cadmium, Doppelverbindungen der Haloidsalze dess. (Eder) 514. — quant. Bestimm. auf elektrolyt. Wege (Wrightson) 790.
Cadmiumeisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Cadmiummercaptid (Claesson) 214.
Cäment, Werthstellung dess. (Michaelis) 360.
Cämentkupfer, Analyse (Fresenius) 134.
Cäsium, Atomgewicht dess. (Godeffroy) 435. — Silicowolframate dess. (Godeffroy) 754. — Verbindungen dess. (Godeffroy) 770.
Caffein, Bestimmung dess. (Commaille) 56.
Calcit von Mugrau (Schrauf) 231.
Calcium, chinaessigsaures (Gundelach) 486. — borsaures als Antisepticum (Suilliot) 552. — borsaures, Anwendung dess. in der Zuckerraffinerie (Klein) 619. — Flüchtigkeit dess. (Mallet) 674.
Calciumlinien, neue (Lockyer) 433. 449.
Calciumsulphat, Doppelsalze dess. mit anderen Salzen (Fassbender) 754.
Calomel, Dissociation dess. (Debray) 641.
Campher, Bereitung dess. in Japan (v. Rorets) 94. — gewöhnlicher (Berthelot) 113. — Isomere dess. (Montgolfier) 102. — krystallographisch-optische Unters. einiger Derivate dess. (v. Zepharovich) 260. — spec. Drehungsvermögen dess. (Landolt) 561. — Unters. üb. dens. (Meyer u. Spitzer) 613.
Camphersäure (de Montgolfier) 148. — krystallographisch-opt. Unters. ders. (v. Zepharovich) 260.
Camphinsäure (de Montgolfier) 148.
Camphole, isomere, Rotationsvermögen ders. (Montgolfier) 677.
Capillaraffinität (Chevreul) 737.
Caragheensäure, Darst. (Bente) 709.
Carbaminsäure, Vork. ders. im Blute (Drechsel) 179. — Nachw. ders. in thier. Flüssigkeiten (Hofmeister) 345.
Carboäthylphenylimid (Weith) 84.
Carbodiphenylimid (Weith) 581.
Carbolsäure, Analyse u. toxikol. Unters. ders. (Jacquemin) 45. — als Desinfectionsmittel (Endemann) 889.
Carbonate, unlösliche, Zersetzung ders. durch Schwefelwasserstoff (Naudin und Montholon) 625.
Carbonyle (Berthelot) 113.
Carius, Ludw., zur Erinnerung an dens. (Winkler) 161.
Carvol, Bestandtheil des Kümmelöles (Flückiger) 406.
Cavradi (vom Rath) 617.

Celluloid, neues Präparat aus Schiessbaumwolle u. Campher 576.
Cellulose, Derivat ders. (Girard) 83. — Fabrication (Rosenhain) 103. — (Faudel) 280. — vermeintl. Transformation ders. in Gummi (Mercadante) 230. — Verh. ders. zu den alkalischen Erden (Weiske) 676.
Cellulosegährung des Rohrzuckers (Durin) 663. 679.
Centrifugalpuddelofen mit totaler Wasserabkühlung 176.
Cer, metallisches (Hillebrand u. Norten) 49. — didymfreies (Rührig) 292. — spec. Wärme dess. (Hillebrand) 465.
Ceresin (Hager) 31.
Ceriumeisencyanür (Wyrouboff) 691.
Cermetalle, Atomgewicht ders. (Phillips) 130.
Cerotinsäure aus Bienenwachs (Schalfeef) 293.
Chelerythrin (Masing) 326.
Chelidarin (Masing) 326.
Chemie, Grundprincipien ders. (Mills) 273. — theoretische, Entwiklung ders. (Krafft) 531.
Chinaalkaloide, Drehungsvermögen ders. (Hesse) 695. — (Oudemans) 710.
Chinarinde, qualitat. Werthbestimmung ders. (Lepage) 745.
Chinidinsulphat, grüne Fluorescenz dess. (Schaer) 689.
Chinin, phenylirtes schwefelsaures (Cotton) 84. — phenolschwefels. (Jobst u. Hesse) 325. — Verbrauch an — im Oriente (Landerer) 384. — Verbindung dess. mit HCNS (Hesse) 471. — physiolog. Wirkung dess. (Jerusalimsky) 567.
Chininlösungen, Drehungsvermögen ders. (Draper) 354.
Chininphenolbromhydrat (Jobst u. Hesse) 325.
Chininphenolchlorhydrat (Jobst u. Hesse) 325.
Chininsalze, Prüfung ders. auf Strychnin- und Morphinsalze (Hager) 90.
Chinoidin, käufliches, Reinigung (de Ury) 287.
Chinone, zur Kenntniss ders. (Fittig u. Siepermann) 373.
Chlor, Bestimmung dess. in organ. Substanzen (Brügelmann) 56. — Bestimm. dess. (Pellet) 745. — (Brügelmann) 761. — Bereitung dess. nach Deacon (Hasenclever) 586. 816. — Deacon's Process der Darst. dess. (Jurisch) 713. — neue Substitutionsmethode dess. in organ. Verbindungen (Damoiseau) 659. — Wirkung dess. unter dem Einfluss poröser Kohle (Melsens) 660. — Verdrängung dess. durch Brom aus den Chlorverbindungen etc. (Potilitsin) 577.
Chloracetylbenzol, Verh. geg. Ammoniak (Städel und Rügheimer) 453. 565. — (Wallach und Dyckerhof) 454.
Chloral, Verhalten geg. Blausäure (Pinner und Bischoff) 164. — Reactionen dess. (Amato) 213. — Amide dess. (Cech) 341. 787. — Verbindung dess. mit Acetylchlorür (Curie und Millet) 803.
Chloralchloroform, Verh. dess. geg. Licht u. Luft (Schacht) 95.
Chloralcyanidcyanat (Cech) 772. 787.
Chloralhydrat, Zersetzung dess. durch Wärme (Naumann) 580. — Verh. geg. Kaliumsulphhydrat (Michael) 772.
Chloralid (Wallach) 69. — Synthese dess. (Wallach u. Heymer) 420.
Chloradidähnliche Körper, Synthese ders. (Wallach und Hansen) 722.
Chlorammoniak, Apparat zur Entwicklung dess. (Kämmerer) 817.
Chloranil, Verh. geg. Chlorjod (Merz u. Ruoff) 612.
Chlorcalcium, Hydrate dess. (Hammerle) 4. — natürl. Vorkommen (Spiller) 71. 359. — Siedepunkte seiner Lösungen (Hammerle) 257. — Fabrication aus Hohofenschlacken 591. — Löslichkeit dess. im Wasser (Hammerle) 532. — Gebrauch desselben zum Besprengen der Strassen (Houzeau) 616. — (Cousté) 665.
Chlorjod, Verh. geg. aromatische Substanzen (Merz) 723.
Chlorirung, erschöpfende, aromatischer Substanzen (Ruoff) 804.
Chloritoid (Brezina) 502.
Chlorkalium, Gewinnung aus dem Stassfurter Abraumsalze (Grüneberg) 103.
Chlorkalk, Verh. geg. Mineralsäuren (Wolters) 179. — Natur dess. (Limpach) 257. — chem. Constitution dess. (Frederking) 428. — (Stahlschmidt) 691.
Chlorknallgas, Entzündung dess. (Rosenfeld) 673.
Chlorkohlensäureäther, Verh. geg. äthylkohlens. Natrium (Wyss) 579.
Chlornaphtalin, β-, (Clève u. Juhlin-Dannfeld) 342. — (Rimarenko) 534.
Chlornitranilin (Beilstein u. Kurbatow) 501.
Chloroform, neue Bildungsweise (Rice) 468. — Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564. — Wirkung dess. auf Athmung und Blutkreislauf (Knoll) 774.
Chloropal von Mugrau (Schrauf) 231.
Chlorophyll (Liebermann) 615. — natürliche Modificationen dess. (Pringsheim) 217. — Bedeutung dess. (Sachsse) 550. — das, der Coniferenfinsterkeimlinge (Sachsse) 600.
Chlorophyllsäure (Liebermann) 615.
Chloropropylol (Reboul) 227.
Chlorpropylen, neues (Reboul) 227.
Chlorsilber, Unterscheidung von Brom- u. Jodsilber (Goldschmidt) 297. — Reduction dess. (v. Bibra) 595.
Chlorsilberbatterie (de la Rue u. Müller) 292.
Chlorsilbersäule (de la Rue u. Müller) 1.
Chlorstickstoff, Zersetzung dess. (Champion u. Pellet) 35.
Chlorsulphoharnstoff (Claus u. Siegfried) 195.
Chlortriäthylglycinammonplatinchlorid (Kraut) 707.
Chlorverbindungen, bleichende, Natur der Säure in deren Auflösungen (Caspari) 257. — (Limpach) 257.
Chlorwasserstoffsäure, krystallin. Hydrat ders (Pierre u. Puchot) 177. — elektrisches Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Chlorzinkammoniak, krystallisirtes, Bildung in Leclanché'schen Elementen (Priwoznik) 433.
Cholecyanin (Heynsius) 230.

Cholesterin, Trennung dess. von Fett (Commaille) 7. — Oxydation dess. (Latschinoff) 726.
Choletelin (Heynsius) 230. — (Liebermann) 789.
Chologlykolsäure (Lang) 215.
Chondrin, Constitution (Schützenberger u. Bourgeois) 214.
Chondrodit, opt. Eigensch. dess. (Dana) 359. — chem. Constitution (Websky) 408.
Chrom, Krystallisation dess. aus dem Glase (Ebell) 424.
Chromatrop, neuer (Morton) 241.
Chromeisen (Kern) 752.
Chromeisenstein, Aufschliessung dess. (Kayser) 776.
Chromerze, Prüfung ders. auf ihren Chromgehalt (Dittmar) 745.
Chromogen (Witt) 421.
Chromogene, thierische, Nachweis ders. in verdünnten Flüssigkeiten (Finkelnburg) 168.
Chromophor (Witt) 421.
Chromroth, Darst. auf nassem Wege (Prinvault) 391.
Chrysamminsäure, Constitution (Liebermann u. Giesel) 131. 325.
Chrysazin (Liebermann u. Giesel) 131. 325.
Cinchonidin (Weidel) 599. — Verbindung dess. mit HCNS (Hesse) 471.
Cinchonin (Weidel) 597. — (Zorn) 787. — Verbindung dess. mit HCNS (Hesse) 471.
Cinnamol, Identität dess. mit Styrol (van'tHoff) 182.
Cinnamylakrylsäure (Perkin) 54.
Cinnamylsäure, Bildung (Perkin) 54.
Citraconsäure, Verh. geg. HJ u. HBr (Fittig) 706.
Citraconsäureanhydrid, Umwandl. dess. in Xeronsäureanhydrid (Fittig) 706.
Citronensäure (Warington) 574. — thermische Unters. über dies. (Berthelot u. Louguinine) 9. — zur Chemie ders. (Warington) 69. — Zusammensetzung (Fleischer) 772.
Cobaltammoniumverbindungen (Gibbs) 211.
Cochenille, Verfälschung durch Zinksulphat (Durrwell) 360.
Codein, Reactionen dess. (Pape) 344.
Cölestinlit (Smith) 87.
Colchicin, Anwendung zum Nachweis freier Mineralsäuren (Flückiger) 206.
Collodiumblättchen, physikal. Eigensch. ders. (Gripon) 177.
Colophen, Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 411.
Concessionsgesuche, gewerbliche 688.
Conchinin, Verbindung dess. mit HCNS (Hesse) 471.
Conchininsulphat, grüne Fluorescenz desselben (Schaer) 689.
Coniferylreihe, Verbindgn. ders. (Tiemann) 345.
Coniferylverbindungen, Constitution ders. (Tiemann u. Mendelsohn) 740.
Coniin, Jodreaction dess. (Liebermann) 200 — Bestimmung des aus Leichnamen extrahirten (Sokoloff) 604. — Darst. (Kirchmann) 694.
Copirtintenstifte (Jacobsen) 78.
Copirverfahren mit Platinsalzen (Stebbing) 175.
Cotarnin (Beckett u. Wright) 131. 149. 356. 373. 388. 647.
Cotoin (Jobst) 167. — (Burkart) 789.
Cotorinde (Burkart) 789.
Crotonchloral (Pinner) 69. — (Liebreich) 552. — Verh. geg. Blausäure (Pinner u. Bischoff) 164.
Crotonsäure, Verh. geg. HJ u. HBr (Fittig) 706.
Cumarin, Bildung (Perkin) 54. — Metallderivate dess. (Williamson) 102.
Cuminalkohol, Verh. geg. gasförm. und festes Chlorcyan (Spica) 218.
Cumylcarbamat (Spica) 218.
Cupolofen (Voissin) 87.
Cusconin (Hesse) 567.
Cyan, Analogie dess. mit Sauerstoff (Skey) 466. — Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Cyanäthylen, Umwandl. dess. in Butylglykol (Nevole u. Tscherniak) 228.
Cyanamid, Metallderivate dess. (Engel) 52. — Verbindung dess. mit Taurin (Engel) 69. — Verh. geg. Benzoylchlorid (Gerlich) 405. — Verh. dess. beim Erhitzen (Drechsel) 420.
Cyanessigsäure, Verh. geg. nascirenden Wasserstoff (Engel) 69.
Cyankalium, forensischer Nachweis dess. (Jacquemin) 208. — Zersetzung dess. (Naudin u. Montholon) 676.
Cyansäure, Verbindungen ders. (Fleischer) 405. — Constitution ders. (Michler) 581. — Constitution (Nencki) 804. — Structur ders. (Claus) 581. 709. — (Fleischer) 581. 804.
Cyanursäure, Structur ders. (Claus) 581. 709.
Cyanverbindungen, polymere, Constitution (Nencki) 260. 581. — Classification derselben (Lupton) 565.
Cyanwasserstoff, freiwillige Zersetzung dess. (Girard) 676.
Cyanwasserstoffsäure, Einw. ders. auf Insecten (Gautier) 536.
Cyanzink, Zersetzung dess. (Naudin und Montholon) 676.
Cymol, Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 411.
Cynanchol (Hesse) 741.
Cynanchum acutum, Milchsaft von — (Buttlerow) 132. 342.
Cypressus pyramidalis (Hartsen) 630.
Cystinurie (Loebisch) 726.
Dammarlack, elastischer 804.
Dampf, Erzeugung dess. mittels Mineralöle (Gadd) 61.
Dämpfe, Zusammendrückbarkeit und Ausdehnungscoëfficienten ders. (Troost und Hautefeuille) 753.
Dampfdichte, Bestimm. ders. (Troost u. Hautefeuille) 673. — (Brühl) 753. — (Engler) 785. — Bestimm. ders. bei hochsiedenden Körpern (Meyer) 689. — Bestimm. ders. in der Barometerleere (Hofmann) 689.
Dampfschwitzhöhle auf Mylos (Landerer) 623.
Danksofen zu Pittsburgh, Verbesserungen (William) 169.
Datolith, optische u. thermische Eigensch. dess. (Bodewig) 603.

Daubréit (Domeyko) 408. — (Smith) 632.
Decahydronaphtalin (Wreden und Snatowitsch) 294.
Decarbusninsäure (Paterno) 373.
Dehydracetsäure, Darst. u. Eigensch. (Oppenheim u. Precht) 354. — Derivate u. Constitution ders. (Oppenheim u. Precht) 645.
Dehydroschleimsäure (Fittig und Heinzelmann) 709.
Delphinin (Böhm u. Serck) 807.
Desinfectionsverfahren, Petri'sches (Schürmann) 142.
Diacetyl (Christomanos) 211.
Diäthylbenzamid (Hallmann) 582.
Diäthylcarbinol, Umwandlung dess. in Methylpropylcarbinol (Wagner und Saytzeff) 115. 228.
Diäthylharnstoff (v. Zotta) 195. — (Benedikt) 228.
Diäthylxanthopurpurin (Plath) 710.
Diallylcarbinol, Bildung (Kanonnikoff u. Saytzeff) 147. — Bildung aus Jodallyl, Zink u. Ameisenäther (Saytseff) 147. 228. 818.
Diallylmethylcarbinol (Saytzeff u. Sorokin) 293. 819.
Diallyloxalsäure, Synthese ders. (Saytzeff) 195.
Diallyloxalsäureäther (Saytzeff) 195.
Dialursaure Salze (Menschutkin) 708.
Diamant, Verbrennung dess. (Blindow) 179.
Diamantgesteinsbohrer 639.
Diamidobenzophenon, vierfach methylirtes (Michler) 549.
Diamine, Derivate ders. (Ladenburg) 246.
Diapositiv, photographisches (Schnauss) 382.
Diazobenzol, Verh. geg. Blutlaugensalz (Griess) 245.
Diazophenylsäure (Michaelis u. Benzinger) 437.
Diazophosphenylsäure, Salpetersäureverbindung ders. (Michaelis u. Benzinger) 437.
Diazoverbindungen (Griess) 516.
Dibenzamid (Barth u. Senhofer) 500. 618. 629.
Dibenzoybenzol, α- u. β-, Derivate ders. (Wehnen) 341.
Dibenzyl, Oxydation dess. (Leppert) 197.
Dibensylbenzol, α- u. β- (Zincke) 180.
Dibromanthracen, isomeres (Miller) 724.
Dibromcapronsäure (Fittig) 227.
Dibromdinitroxysulphobenzid (Annaheim) 516.
Dicalciumphosphat, krystallisirtes (Millot) 611.
Dicarbonate, alkalische, Zersetzung ders. (Gautier) 643.
Dichloräthylamin (Tscherniak) 52. — Darst. (Tscherniak) 244. — Verh. geg. Zinkäthyl (Tscherniak) 245.
Dichloranilin (Beilstein u. Kurbatow) 130.
Dichlorbenzoesäuren (Beilstein) 325.
Dichloressigsäure, Darst. (Wallach und Oppenheim) 708.
Dichlornaphtalin, zwei neue Modificationen dess. (Clève) 741.
Dicyandiamid, Metallderivate dess. (Engel) 52. Verh. dess. beim Erhitzen (Drechsel) 420.
Didym, metallisches (Hillebrand und Norten) 49. — specifische Wärme dess. (Hillebrand) 465.
Didymeisencyanür (Wyrouboff) 691.
Differentialmanometer mit zwei Flüssigkeiten (Achard) 65.
Digitalin, Reactionen dess. (Pape) 344.
Dihydroplumierasäure (Oudemans) 455.
Dijoddinitroxysulphobenzid (Annaheim) 516.
Dimethylamidobenzoësäure, Darstellung (Michler) 387.
Dimethylanilin, Einw. auf Rosanilin (Nietzki) 125. — Verh. geg. PCl_5 (Hofmann) 581.
Dimethylbenzamid (Hallmann) 582.
Dimethylprotocatechusäure, Abkömmlinge ders. (Tiemann u. Matsmoto) 613.
Dimethylxanthopurpurin (Plath) 710.
Dimorphie bei organ. Verbindungen (Bodewig) 467.
Dimorphismus (Mallard) 586.
Dinaskrystall, plastisches (Bischof) 702.
Dinitroäthan (ter Meer) 436.
Dinitrobenzole, isomere, optische Eigensch. ders. (Bodewig) 500.
Dinitrobutan (Meyer) 547.
Dinitrodiphenol, Verhalten geg. Benzoylchlorid (Goldstein) 181.
Dinitronaphtalin, Darstellung (Durweil) 116. — α- u. β- (Liebermann u. Hammerschlag) 325.
Dinitroparadibrombenzole (Austen) 516. 595.
Dinitroparatoluylsäure (Brückner) 148.
Dinitrophenole, α- u. β- (Post u. Mehrtens) 85.
Dinitrophenylamin, α- (Wilgerodt) 581.
Dinitrophenylanilin, α- (Wilgerodt) 581.
Dinitrophenylmercaptan, α (Wilgerodt) 581.
Dinitrophenyltoluidin, α- (Wilgerodt) 582.
Dinitropropan (ter Meer) 436.
Dinitrosulphobenzid (Schmid u. Noelting) 213.
Dinitrosulphobenzolsäuren (Limpricht) 452.
Dinitrothymol (Schiff) 85.
Dioxybenzoësäure, Synthese ders. (Böttinger) 246.
Dioxycinnamylsäure (Oudemans) 455.
Diphenol, Acetäther dess. (Landolph) 182.
Diphenyl (Michaelis u. Köhler) 422. — (Schultz) 517. — neue Darstellungsweise (Christomanos) 214. — Darst. (Smith) 709. — Azoderivate dess. (Wald) 583.
Diphenylamin, Bromirung dess. (Gessner) 804.
Diphenylcarbinol, Bildung aus Benzophenon (Sagumeni) 294. 486.
Diphenylendisulphid (Stenhouse) 325.
Diphenyldisulphosäure (Doebner) 230.
Diphenylensulphid (Graebe) 214.
Diphenylharnstoff (Oppenheim u. Precht) 645.
Diphenylin (Schultz) 517.
Diphenylkohlensäure (Carnelley) 53.
Diphenylsulphoharnstoff (Claus und Mählmann) 549. — (Fleischer) 579.
Dipseudopropylketon (Münch) 420.
Dissociationstheorie (Pfaundler) 689.
Distanzen, Vergleichung von — nach dem Augenmaasse (Messer) 241.
Disulphätholsäure, Verh. im Thierkörper (Salkowski) 263.
Disulphanilsäure (Limpricht) 452.
Dithiocyansäure (Fleischer) 164.
Ditolyl, Oxydation dess. (Doebner) 277.
Diximmthydroxamsäure (Rostoski) 19.
Doppelbrechung, Theorie ders. (v. Lang) 737.

Doppelcyanide, neue Classe ders. (Bong) 85.
Doppelsulphocarbonate, metallische (Mermet) 35.
Drehungsvermögen, spec., das, gelöster Substanzen (Landolt) 561.
Druck, photomechanischer 511.
Druckverfahren, neues (Edward) 735.
Dünger, stickstoffhaltiger, Gefahr bei ausschliesslichem Gebrauch dess. (Roussille) 216.
Düngung, stickstoffreiche, Einfl. ders. auf den Alkaloidgehalt einiger Pflanzen (Jobst) 192.
Dulong-Petit'sches Gesetz (Terreil) 465. 497. 673.
Durangit, Zusammensetzung (Brush) 586.
Dynamit, Darst. aus Nitroglycerin und Methylnitrat (Girard) 140. — Fabrication dess. (Sobrero) 667.
Dysodil (Church) 809.
Ebene, schiefe, Modell (Ernecke) 450.
Ebonit, Vorzüglichkeit dess. an Stelle des Gases bei Influenzmaschinen (Holtz) 885.
Edelmetalle, Production in Nordamerika (Becker) 112.
Eiche, Gerbsäuren ders. (Oser) 262.
Eichenrinde (Johansen) 725.
Eieralbumin (Witz) 320. — (Heynsius) 807.
Eieralbuminlösungen, Gehalt ders. an festem Albumin (Witz) 112.
Eierconserven (Vohl) 264.
Eiereiweiss, Untersuchung dess. durch Dialyse (Schmidt) 86. 890.
Einfach-Schwefeleisen, Darst. (Méhu) 705.
Einfach-Schwefelkohlenstoff, Darst. (Kern) 626.
Eiscalorimeter, verbessertes (Reichert) 545.
Eisen, rasche Zerstörung dess. an Eisenbahnbrücken (Kent) 8. — Rolle des Mangans bei der Metallurgie dess. (Troost u. Hautefeuille) 49. — Best. des Kohlenstoffs in demselben (Eggertz) 150. — Krystallisation dess. aus dem Glase (Ebell) 424. — als die Basis moderner Industrie in England und Amerika (W. K.) 487. — Analyse dess. (Uelsmann) 568. — volumetr. Bestimm. dess. (Hart) 682. — oxydirtes und metallisches, Verh. dess. zu Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasser (Ackermann) 770.
Eisenbahnschienen, Fabrication ders. aus phosphorhaltigen Materialien (Gruner) 509.
Eisenentwickler (Rottier u. Waldack) 90. — alkalische (Eder u. Tóth) 569.
Eisenerze, Entphosphorn ders. (Gautier) 169.
Eisengruben, die, der Ver. Staaten Nordamerikas (Bell) 487.
Eisengruppe, Absorptionsspectren ihrer Metalle (Vogel) 114.
Eisenoxyd, Phosphate dess. (Millot) 194. — Ausfällung dess. durch essigs. Natron (Jungk) 728.
Eisenoxydsalze, Reaction der Salicylsäure auf dies. (Vogel) 375.
Eisenproduction, vergleichende Uebersicht (Hewitt) 592.
Eisenstaub, atmosphärischer (Tissandier; Phipson) 681.
Eisenwaaren, Vermessingen ders. (Hesa) 768.
Eiweiss, dialysirtes (Huizinga) 387. — Darst. u. Eigensch. salzfreier Lösungen dess. (Winogradoff) 388. — Bestimmung dess. im Harn (Bornhardt) 604. — quant. Bestimm. dess. im Harn (Stolnikow) 809.
Eiweisskörper (Ludwig) 663. — Constitution (Schützenberger) 37. — Unters. über dies. (Schützenberger) 280.
Eiweissstoffe, Fettbildungsäquivalent derselben (Henneberg) 821.
Eiweisszersetzung im Thierkörper (Forster) 167.
Elaëolsäure (Cloëz) 324.
Elain, Unters. dess. (Gawalowski) 16.
Elektricität, neue Relation zwischen — u. Licht (Kerr) 65. — Verh. dess. in Elektrolyten (Budde) 209. — unitarische Theorie ders. (Edlund) 209. — (Weber) 226. — Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ders. in suspendirten Drähten (Siemens) 257. — Anwendung in der Gerberei 287. — Gesetze des Durchganges ders. durch Gase (Wiedemann) 466.
Elektricitätsleitung (Kohlrausch) 209.
Elektrische Ströme, irreciproke Leitung ders. (Christiani) 498.
Elektrische Versuche u. Beobachtungen (Grüel) 129.
Elektrochem. Theorie (Dossios) 802.
Elektrodynamik (Wand) 721. — neues Grundgesetz ders. (Clausius) 226.
Elektrodynamische Erscheinungen (Zöllner) 657.
Elektrolyse, Methode ders. (Loiseau) 29. — Theorie ders. (Tribe) 545.
Elektromagnetismus, Entdecker dess. (Klein) 483.
Elektromaschinen von Ebonit (Schlösser) 657.
Elektromotorisches Grundgesetz (Clausius) 353.
Elektromotorische Kräfte, im ungeschlossenen Kreise durch Bewegung inducirte (Helmholtz) 498.
Element, galvanisches (Meidinger) 130. 413.
Elementaranalyse, die, organischer stickstoffhalt. Körper (Johnson, Wright u. Völcker) 56. — die, organischer Substanzen im Sauerstoffstrom ohne Kupferoxyd (Loiseau) 503.
Elemi, zur Kenntniss dess. (Buri) 438.
Ellagsäure, Abkömmlinge ders. (Rembold) 102. 581.
Emaille, Fabrication (Sussmann-Hellborn) 63.
Entladung, verzögerte, Sichtbarmachung ihrer Dauer (Holtz) 418.
Entladungen, dunkle elektrische (Boillot) 817.
Enzianwurzel, angeblicher Gerbstoffgehalt ders. (Hager) 823.
Eosin (Bindschedler u. Busch) 592. — Nachweis dess. auf gefärbten Stoffen (Wagner) 151.
Epine vinnet, Ersatz für dass. in der Gerberei (Eitner) 318.
Equinsäure (Duval) 310.
Erbiumeisencyanür (Wyrouboff) 691.
Erdmetalle, seltene, Valenz ders. (Nilson) 594. 691.
Ergal, mittlerer (Clausius) 193.
Ergotinin, neues Alkaloid des Mutterkorns (Tanret) 21.
Ernährung, Einfluss der Salze auf die — (Hulwa) 133.
Erstarrungspunkt, Bestimm. dess. bei Flüssigkeiten (Gernez) 498.

Eruptivgesteine, Ursprung ders. (Lévy) 823.
Erythrophlein (Hardy u. Gallois) 630.
Erze, neuere Funde von — (Landerer) 496.
Erzlagerstätten bei Alt-Rodna (Süssner) 632.
Essig, Verfälschung 47. — Prüfung dess. auf freie Schwefelsäure (Hilger) 327.
Essigäther, Zersetzung dess. durch Wärme (Oppenheim u. Precht) 354. — Löslichk. dess. in Wasser (Alexejeff) 786.
Essiggährung der Früchte etc. (Luca) 695.
Essigsäure, Oxydation ders. (Béchamp) 663. — elektr. Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Essigsäureäthyläther (Berthelot) 315.
Essigsäurehydrat, Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564.
Eucalyptus globulus (von Hartsen) 118. 342.
Euchlorit (Pisani) 680.
Eugenol, relative Constitution (Wassermann) 183.
Euphorbia amygdaloides, Analyse der Asche ders. (Wittstein) 388.
Excremente, menschliche, Verwerthung ders. (Schwarz) 473.
Explosivkörper (Champion u. Pellet) 8. 33.
Fahlerz, Analyse eines solchen (Hilger) 789.
Farben, Bestimmung ders. bei dünnen Blättchen mittels der Plateau'schen Glycerinflüssigkeit (Terquem) 402.
Farbenmischung (v. Bezold) 641.
Farbenwechsel (Ackroyd) 689.
Farbstoff, blauer (Krause) 581. — des Pflanzenreichs (Niederstadt) 126.
Farbstoffe aus den Ausgrabungen von Pompeji (Palmieri) 345. — neue Classe ders. (Lauth) 645. — organische, Reactionen ders. (Scurati-Manzoni) 729.
Faserstoffgerinnung (Hammarsten) 198.
Federzeichnungen, Uebertragen ders. auf Stein (Schnauss) 792.
Fehling'sche Flüssigkeit, Gebrauch ders. (Champion u. Pellet) 39.
Ferment, peptonbildendes im Speichel (Munk) 822.
Fermente, diastatische und peptonbildende im Pflanzenreiche (v. Gorup-Besanez) 118. 585. — in den Pflanzen enthaltene (Kosmann) 132. — ungeformte (Nasse) 263. — ungeformte im Säugethierorganismus (Grützner) 717. — diastatische (Munk) 822. — organisirte, Ursprung ders. (Pasteur; Fremy) 486. — Beziehung ders. zur Gesundheitspflege (Fleck) 742.
Ferdcyankalium, Verh. geg. Halogene (Skraup) 82.
Ferrocyan, Verbindungen dess. (Atterberg) 35.
Ferrocyanide, oxydirende Eigensch. ders. (Bong) 35.
Ferrocyankalium, Anwendung in der Analyse (Bong) 40. — Zusammensetzung der beim Glühen dess. erhaltenen schwarzen Substanz (Terreil) 292.
Ferrocyanüre (Wyrouboff) 691.
Ferrocyanverbindungen (Atterberg) 803.
Ferrum hydrogenio reductum (Creuse) 696.
Ferulasäure, Synthese (Tiemann) 183.
Fettsäure, Erstarrungspunkte ders. (Heintz) 819.
Feuerstein, Veränderungen dess. (Friedel) 21. 455.
Fibringerinnung (Schmidt) 648.
Fibroin (Schützenberger u. Bourgeois) 132.
Figuren, elektrische (Holtz) 209.
Filtrationsfähigkeit der verschiedenen Pflanzen für flüssige Düngemittel (Lissauer) 216.
Filtrirpumpe, Bunsen'sche, Verbesserung ders. (Tollens) 801.
Firniss, wasserdichter für Papier und Gewebe (Johnson) 128.
Firnissfabrication, Verbesserungen (Zingler) 591.
Flammen, tönende (Decharme) 162. — (Heumann) 418. 593. 689. 785. — (Nippoldt) 655.
Flavopurpurin (Schunk u. Römer) 470.
Fleisch, Aufbewahrung dess. (Herzen) 232.
Fliegenpilzalkaloide (Harnack) 355. 560.
Florideen, Farbstoffe ders. (Pringsheim) 217.
Flüssigkeiten, Dielektricitätsconstante derselben (Silow) 513.
Flüssigkeitsgemenge, Trennung ders. (Duclaux) 17. 337.
Flugstaub, Analyse eines solchen aus einem Hohofen bei Longwy (Gruner) 344.
Fluorarsen (Thorpe) 67.
Fluoren (Barbier) 437.
Fluorescein (Baeyer) 787. — als Indicator beim Titriren (Krüger) 823.
Fluorescenz, zur Geschichte ders. (Berthold) 641.
Fluorphosphor (Thorpe) 67.
Flusswässer, Zusammensetzung ders. (Wanklyn) 87. — Veränderungen ders. (Andrews) 87. — die Leipzigs (Bach) 616. — die Hamburgs (Wibel) 713. — ist dass. Trinkwasser? (Reichardt) 775.
Flusswasserrieselung (König) 809.
Formel, alkoholometrische (Delavaud) 97.
Formeln, chemische (Lodge) 66. — die neuen der organischen Chemie (Reichardt) 210.
Frauenmilch, Stickstoff- u. Eiweissgehalt ders. (Liebermann) 374. 486. — Caseïn- und Stickstoffgehalt ders. (Lachenal) 374.
Fray-Bentos-Guano (Tollens) 109.
Friedelit, neues Mineral aus den Pyrenäen (Bertrand) 586.
Früchte, Gase ders. (Struve) 407. — Gährung ders. (Pasteur) 663. — (Joubert u. Chamberland) 679.
Fünffach-Chlorantimon, Verh. zu einigen organ. Verbindungen (Lössner) 564.
Fuchsin, Nachweis dess. im Weine (Jacquemin) 605. — (Husson) 650.
Fulgurator (Delachanal u. Mermet) 337.
Fulmiguanurate (Steiner) 548.
Fulminate, Constitution ders. (Steiner) 548.
Fulminursäure, neue Eigenschaften ihrer Salze (Davy) 341.
Fumarsäure, Bildung aus Maleïnsäure (Fittig) 227. — Verh. geg. Bromwasserstoff (Fittig) 227. — Verh. geg. HJ u. HBr (Fittig) 706. Umwandl. ders. in Aepfelsäure (Loidl) 533.
Funken, schwache elektrische (Riess) 79. — elektrischer, mechanische Wirkungen dess. (Mach u. Wosyka) 81. 257. — gleitende elek-

trische (Peters) 113. — elektrische, Bilder ders. (Peters) 513.
Fussbodenbelegplatten 93.
Futtermittel, animalische, Verwerthung ders. durch Herbivoren (Weiske) 747.
Gährung (Pasteur) 600. — alkoholische durch den Schimmelpilz Mucor racemosus (Fitz) 85. 788. — Antheil ders. an der Erzielung blanker u. haltbarer Biere 400. — Einfl. comprimirter Luft auf dies. (Bert) 374. — Einfl. physikalisch-chemischer Kräfte auf dieselbe (Bastian) 664. — Processe ders. u. ihre Beziehung zum Organismus (Hoppe-Seyler) 585. — Theorie ders. (Berthelot) 648. — (Béchamp) 663.
Gährungsamylalkohol, Verh. geg. Natriumhydrat (Balbiano) 786.
Gährungserscheinungen in Gerbsäure enthaltenden Flüssigkeiten (Cech) 631.
Galaktose (Fudakowski) 179.
Galle, Verh. ders. zu Eiweisskörpern, Alkaloiden u. Glykosiden (Moriggia u. Battistini) 278. — Reagens für dies. (Paul; Demelle u. Longuets) 697. — menschliche, Zusammensetzung ders. (Trifanowsky) 711. — (Socoloff) 712.
Gallenfarbstoffe (Thudichum) 520. — (Maly) 520. 585.
Gallensäure, Pettenkofer'sche Reaction (Külz) 80.
Gallensäuren, Derivate (Lang) 215.
Gallium, Spectrum dess. (Boisbaudran) 194. — Gegenwart dess. im Zink (Delachanal und Mermet) 339. — Eigenschaften dess. (Boisbaudran) 451. — Vorkommen u. Gewinnung dess. (Boisbaudran) 452. — Extraction dess. (Boisbaudran) 705. — chem. Reactionen dess. (Boisbaudran) 721.
Galmeischlämme, Verarbeitung ders. (Schwarz) 32.
Gallussäure, neues Condensationsproduct ders. (Oser u. Flögl) 246.
Galvanismus (Wiedemann) 322.
Galvanometer zur Prüfung von Blitzableitern (Buchner) 689.
Galvanoplastik (Kick) 87. — (Meidinger; Kick) 151. 152. 184.
Garnierit, ein neues Nickelmineral (Garnier) 632.
Gas, aus einem pyämischen Abscesse aufgefangenes (Hüfner) 518. — natürliches, Anwendung dess. in Pittsburgh 606.
Gase, die in den Steinkohlen von Süd-Wales enthaltenen (Thomas) 82. — Wärmeleitung ders. (Winkelmann) 209. 401. 769. — (Stefan) 257. — (Boltzmann) 369. 545. — einatomige, Wärmecapacität ders. (Naumann) 210. — Lösung ders. in Eisen, Stahl, Gusseisen u. Mangan (Troost und Hautefeuille) 292. — innere Reibung ders. (v. Obermayer) 337. 785. — spec. Wärme ders. (Wiedemann) 417. — die, der Früchte (Struve) 407. — die, der Meteoriten (Wright) 502. 712. — Wärmegleichgewicht ders. (Boltzmann) 545. — Diffusion ders. durch absorbirende Substanzen (Wroblewsky) 657. — Apparat zur Reinigung ders. (Braun) 687. — Ausdehnungscoëficienten ders. (Mendelejeff und Kajander) 689. — die der Schoten von Colutea arborescens (Saintpierre und Magnien) 696. — Zusammendrückung ders. bei geringen Drucken (Hemilian, Mendelejeff und Bogusky) 721. — (Mendelejeff u. Kajander) 785. — Bestimmung des Druckes ders. in den Bleikammern (Vogt) 729. — die, in Ultramarinöfen entwickelten (Fischer) 793.
Gashähne von Glas und Kork (de Boisbaudran) 673.
Gasofen, Ponsard's mit Wärmerecuperator 414.
Gasquellen in Pensylvanien (Smith) 605.
Gasregulator (Pape) 118. 354. — (Fletcher) 673.
Gasspectren (Czechowics) 817.
Gastaldit (Friedel) 231.
Gaswaschapparat (Muencke) 65.
Gaswaschflasche (Muencke) 609.
Gaszündungsapparat, Bean's pneumatisch-elektrischer 13.
Gaultheriaöl, Verfälschung dess. 30.
Gaultherylen (Biedermann) 102.
Gebläsewind, Bestimm. der Temperatur dess. (Hobson) 785.
Geheimmittel, Analyse ders. (Hahn) 729.
Geheimmittelschwindel (Krause) 729.
Gehirn, Verh. geg. Alkohol (Kingzett) 809.
Gehirncholesterin, chem., Natur und Derivate dess. (Walitzky) 711.
Geissler'sche Röhren, merkwürdige Erscheinungen in dens. (Reutlinger u. v. Urbanitzky) 733.
Gelatin, Constitution (Schützenberger u. Bourgeois) 214.
Gelb zum Färben der Butter, der Milch, der Käse, der Fette u. der Seifen (Cazaban) 480.
Gelborange für Glacéleder 112.
Gelose (Heilmann) 135. — (Reichardt) 629.
Gelsemin (Robbins) 444.
Gelseminsäure (Robbins) 444.
Gelsemium sempervirens, Bestandtheile dess. (Robbins) 444. — (Sonnenschein) 725.
Gentisin (Hlasiwetz u. Habermann) 422. 581.
Gerberei in Verbindung mit Elektricität 287.
Gerbsäure, Gewinnung aus den Hopfenzapfen (Etti) 261. — maassanalyt. Bestimmung ders. (Jean) 439.
Gerbsäuren, die der Eiche (Oser) 262.
Gerste, gekeimte, Mikrozymen ders. (Béchamp) 663. — Culturversuche mit ders. (Hässelbarth) 821. — Bestandtheile ders. (Kühnemann) 774.
Gesundheitspflege, öffentliche (Schneider) 424.
Gichtgase, Verwerthung ders. bei Eisenhohöfen (Bell) 160.
Gifte, einige weniger bekannte (Husemann) 586.
Giftheber, verbesserter (Antolik) 641.
Giftigkeit, die menschl. Leichname (Moriggia) 789.
Glacéleder, Braunfärben dess. 96.
Gläser, irisirende (Weisskopf) 791.
Glanzgold auf Glas (Weisskopf) 140.
Glas, das der alten Hellenen (Landerer) 413. — Zersetzung dess. durch siedendes Wasser (Tollens) 802. — Vergoldung u. Versilberung dess. (Hanseu) 800.
Glasätzen (Siegwart) 336.
Glasfluss, Läutern dess. (Fremy) 40.

Glasurmassen, chinesische (Kalmann) 587.
Glaubersalz, Bestimmung dess. in einem damit verfälschten Bittersalze (Anthon) 552.
Glaukophan von Zermatt (Bodewig) 603.
Glimmerzwilling vom Vesuv (vom Rath) 617.
Glutaminsäure (Habermann) 211. 676.
Glutimid (Habermann) 211.
Glycerin, Verwendung dess. in der Gerberei u. Lederbearbeitung (Uhle) 319. — Verh. geg. Wasser (Nevole) 324. — reines krystallisirtes (van Hamel Roos) 354. 660. — Prüfung dess. (Williams) 359. — Gährung dess. (Fitz) 787.
Glycerinaldehyd (Renard) 341. — (Henninger) 342.
Glycerinflüssigkeit, Plateau'sche, Bereitung (Terquem) 434.
Glycerinphosphorsäure (Thudichum u. Kingzett) 536. 692.
Glycerinsäure, Molecularstructur ders. (Sadtler) 309. — Salze ders. (Garzarolli-Thurnlak) 692.
Glycin, Derivate dess. (Kraut) 706.
Glycyrretin (Weselsky u. Benedikt) 710.
Glykodyslysin (Lang) 216.
Glykogen, Verbreitung dess. im thier. Organismus (Abeles) 230. — Oxydationsproduct dess. (Chittenden) 692.
Glykokoll, Oxydation dess. (Drechsel) 179.
Glykol, Darst. (Lietzenmeyer) 385. 803. — einfache Darstellungsweise dess. (Fittig und Thomsen) 708.
Glykole, Verh. geg. Wasser (Nevole) 675.
Glykosamin, salzsaures (Ledderhose) 722.
Glykose, Structur ders. (Kolli) 179.
Glykosid, neues in den Blüthen von Cichorium Intybus (Nietzki) 455.
Glyoxalin (Wyss) 819.
Glyoxyldiureid (Grimaux) 661.
Gold, empfindliche Reaction auf dass. (Kern) 119. — Entdeckungen in den letzten 10 Jahren (W. K.) 377. — thermochem. Unters. über dass. (Thomsen) 561. — Chlor- u. Bromverbindungen dess. (Thomsen) 563. — Affiniren dess. (Rössler) 717.
Goldbad, neues (Norden) 232. — (Durand) 569.
Goldbergbau, siebenbürgischer (Hauch) 714.
Goldblattelektroskop, anomale Angaben dess. (Beetz) 513.
Goldoxydhydrat (Thomsen) 564.
Goldproduction in den Vereinigten Staaten im J. 1874 (Raymond) 480.
Goldpurpur, Anwendung dess. zum Nachw. von Salpeters. im Trinkwasser (Vogel) 167.
Gottlieb, zur Erinnerung an dens. (Morawski) 161.
Granaten, doppelt brechende (Wichmann) 322.
Graphit, sibirischer (Kern) 71. — Bildung (Jungck) 777.
Grindbrunnen bei Frankfurt a. M., Analyse (Fresenius) 279.
Grünspan, Wink für Fabricanten dess. (Wittstein) 287.
Guanamid, als Spaltungsproduct des Acetoguanamins (Nencki) 259.
Guanamine (Weith) 437. — Constitution ders. (Nencki) 260. 581. 804.
Guanid, als Spaltungsproduct des Acetoguanamins (Nencki) 259.
Guanidin, kohlensaures, Krystallform u. Circularpolarisation dess. (Bodewig) 195. — schwefelsaures und milchsaures (Bodewig) 195. — valerians. und capronsaures, Condensationsproducte ders. (Bandrowski) 259.
Guanin, Vork. im Schweineharn (Pecile) 789.
Gummi, kein Umwandlungsproduct der Cellulose (Mercadante) 230.
Gummidichtungen bei Gasleitungen (Viehoff) 96.
Gummigegenstände, Schädlichkeit ders. (Tollens) 809.
Gyps, zur Kenntniss dess. (Klien) 408.
Gypsgegenstände, Verfahren, um ihnen das Ansehen von Alabaster oder Marmor zu geben (Boschau) 288.
Hämatin (Thudichum u. Kingzett) 601.
Hämatinon, Darst. (Kayser) 109.
Hämatose (Raoult) 472.
Hämin (Thudichum u. Kingzett) 601.
Hämoglobin (Hermann u. Steeger) 86. — Reactionen dess. (Hénocque) 118. — Bestimmung dess. im Blute (Rajewsky) 649.
Hai-Thao (Heilmann) 135.
Harn, Gewichtsmengen einzelner Bestandtheile dess. (Zuelzer) 133. — Unters. dess. auf Gallenfarbstoff (Rosenbach) 150. — normaler, linksdrehende Substanz dess. (Haas) 311. — Verh. geg. Salicylsäure (Fleischer) 358. — Bestimm. des Gesammtstickstoffs dess. (Washburne) 487. — Gährung dess. (Pasteur und Joubert) 648. — (Pasteur) 664. — phenolbildende Substanz dess. (Munk) 679. — Prüfung auf — (Hager) 375. — saurer, Secretion dess. aus alkalischem Blute (Maly) 278.
Harnsäure, Constitution ders. (Phillips) 84. — (Mallet) 309. 486. — Nachweis ders. (de la Source) 111. — Aether derselben (Hill) 372. 644.
Harnsäuregruppe, Unters. über dies. (Grimaux) 84.
Harnstoff, Bildung im Thierkörper (Salkowski) 134. — Constitution dess. (Mallet) 309. 486. Ferment dess. (Musculus) 247. — quant. Bestimm. dess. (Borodin) 568. — Verh. geg. unterchlorigs. Natrium u. Calcium (Yvon) 692. — Darst. (Loughlin) 768.
Harnstoffe, vierfach substituirte (Michler) 101. — mehrfach substituirte (Michler) 405. 549. — substituirte, Einw. von alkohol. Ammoniaklösung auf dies. (Claus u. Mählmann) 548. — disubstituirte, Darst. (Weith) 581. — neue geschwefelte (de Clermont und Wehrlin) 676. — Schwefelung ders. (Miquel) 181.
Harnstoffproduction bei künstl. Steigerung der Körpertemperatur (Schleich) 167.
Harnstoffverbindung in der Leber (Munk) 230.
Haschisch, neues Alkaloid aus dems. (Preobraschenski) 630.
Hausenblase, Constitution (Schützenberger und Bourgeois) 214.
Heberbarometer, neues (Wild) 369.
Hefefabrication (van Heumen und van Hasselt) 729.
Hefekeime, Diffusion ders. (Pasteur) 663.

Hefenpilze, Sauerstoffbedarf u. gährungserregende Fähigkeit ders. (Mayer) 317.
Heizungsgas, neues (Lowe) 15.
Helenin (Kallen) 262.
Hemipinsäure, Bildung (Beckett u. Wright) 131. 356.
Hennvoodit (Ross) 823.
Herapathit (Jörgensen) 787.
Hermannolit (Shepard) 359. — (Hermann) 680.
Herniaria glabra, Analyse der Asche derselben (Wittstein) 388.
Hesperetin (Hoffmann) 535.
Hesperetinsäure (Hoffmann) 535.
Hesperidin (Hilger) 261. — (Paterno u. Briosi) 278. — (Hoffmann) 535. — de Vry (Hoffmann) 535.
Hexahydrocymol (Wreden u. Snatowitsch) 294.
Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol (Michler) 549.
Hexylalkohol, secundärer (Oechsner) 100.
Hexyljodid, durchgreifende Chlorirung dess. (Krafft) 627.
Hippursäure, Bildung ders. im Körper der Herbivoren (Weiske) 522.
Hlasiwetz, Heinr., zur Erinnerung an denselben (Habermann) 161.
Hohofen, grösster 832.
Hohöfen, neue Einrichtungen für — (Rémaury) 876.
Hohofengase, Brennbarkeit ders. (Belani) 729.
Hohofenprocess, Einfl. der Winderhitzung (Ledebur) 151.
Hohofenproduction, grosse 111.
Hohofensystem mit Luftschacht (Raisky) 144.
Holz, Conservirung dess. (Krug) 15. — (Lostal) 95. — Conservirender Anstrich für dasselbe (Maistrasse) 688. — Imprägniren dess. (Behnisch) 570.
Holzstoffverfahren, chemisches (Ungerer) 319.
Homokreatin, Bildung (Lindenberg) 308.
Homokreatinin (Lindenberg) 308.
Hopfen, Wirkung dess. als Ferment (Sacc) 40. — (Soxhlet) 302. — (Pasteur) 647. — Verfälschung durch Absynthin (Almèn) 271.
Hopfengerbsäure (Etti) 261.
Hunt- u. Douglas-Process auf dem Ore Knop Kupferwerke (Olcott) 666.
Hydrazine (Kolbe) 467.
Hydrazinverbindungen, aromatische (Fischer) 116. 595. 805. — die der Fettreihe (Fischer) 68. 211.
Hydrobenzoine (Zincke u. Forst) 694.
Hydrobilirubin (Liebermann) 789.
Hydrobiliverdin (Thudichum) 586.
Hydrocellulose (Girard) 83.
Hydrochinon, Darst. (Weselsky u. Schuler) 709.
Hydrocörulignon, Substitutionsproducte dess. (Hayduck) 582.
Hydrocotarnin (Beckett und Wright) 131. 149. 373. 388. 647.
Hydrodynamische Erscheinungen (Zöllner) 657.
Hydrometer (Sedlaczek) 657.
Hydrosäuren, Bildung aus Ketonsäuren (Rotering u. Zincke) 341.
Hydroschweflige Säure, thermische Unters. ders. (Berthelot) 572.
Hydrosorbinsäure, Verh. geg. Bromwasserstoffs. (Fittig) 227.
Hydroxamsäuren, Doppelsalze ders. (Hodges) 692. — Ester ders. (Lossen u. Zanni) 694.
Hydroxycamphoronsäure, krystallogr.-optische Unters. ders. (v. Zepharovich) 260.
Hydroxylamin, thermische Bildung dess. (Berthelot) 260.
Hydroxybenzoësäure, neue (Emmerling u. Oppenheim) 341.
Hydroxylharnstoff, Metallderivate dess. (Hodges) 692.
Hydurilsäure (Murdoch u. Doebner) 644.
Jaborandi (Hardy) 70.
Idokras, thermoelektr. Eigensch. dess. (Hankel) 226.
Ihleit (Schrauf) 231.
Imidosulphonsäure (Berglund) 276.
Indican, Quelle dess. im Harne der Fleischfresser (Salkowski u. Weiss) 263.
Indigblau, Synthese dess. (Wichelhaus) 647. — (Emmerling u. Engler) 787.
Indigo, Entfärbung dess. durch H_2S_2 (Weith) 355.
Indigoausscheidung, Veränderung ders. durch den Harn bei innerl. Gebrauche der Salicylsäure (Wolfberg) 231.
Indigolösung, Entfärbung ders. (Schmidt) 355. — Entfärbung ders. durch Schwefelverbindungen (Schaer) 355.
Indium, Gegenwart dess. im Zink (Delachanal u. Mermet) 339.
Indol, Dampfdichte (Nencki) 102, — Bildung dess. im Thierkörper (Salkowski) 343. — zur Geschichte dess. im thier. Organismus (Nencki) 343. — Bildung dess. (Koukol-Yasnopolsky) 664. — Bereitung dess. (Engler u. Janecke) 787. — Eigensch. dess. (Engler u. Janecke) 787. — Ueberführung desselben in Indigblau (Engler u. Janecke) 787.
Induction, magnetische (Chwolson) 177. 353. — unipolare (Edlund) 418.
Inductionsfunken, chem. Wirkungen dess. (Becquerel) 177.
Inductionsspulen (Ritchie) 209.
Inductionsströme, Durchgang ders. durch Flüssigkeiten (Herwig) 721.
Industrie, chemische, Deutschlands 607. — chemische, deutsche auf der Philad. Ausstellung (v. Wagner) 745.
Industriegase, chem. Unters. ders. (Winkler) 728.
Influenzmaschinen, Rotationsgeschwindigkeit ders. (Holtz) 193. — Versuche zur Verbesserung ders. (Holtz) 210.
Infusorienerde, Verwendung (Hoffmann) 103. — als Putzmittel für Glas etc. (Grüne) 736.
Inosit, Vork. im Kaninchenharn (Külz) 134. — physiolog. Wirkungen dess. (Külz) 809.
Interferenzerscheinungen (Exner) 513. — zur Theorie ders. (Chwolson) 385.
Invertzucker (Maumené) 341. — Elemente dess. (Maumené, Girard u. Laborde) 213.
Jod, Fluorverbindungen dess. (Mc. Ivor) 67. — Fehlerquellen bei der Prüfung auf sehr geringe Mengen dess. (Chatin) 173. — Verhalten geg. Chlor (Sodini) 610. — als Reagens auf Stärke (Puchot) 649.

Jodate, Verh. ders. geg. Phosphor (Corne) 690.
Jodcadmiumkalium als Reagens für pharmac. Präparate (Lepage) 713.
Jodkaliumlösung, Zersetzung ders. durch Licht (Battandier) 705.
Jodoform, neue Bildungsweise dess. (Rice) 468.
Jodphosphonium, Bildung dess. (Lissenko) 690.
Jodsilber, Unterscheidung von Chlor- u. Bromsilber (Goldschmidt) 297.
Jodstärke, Entfärbung ders. (Vogel) 788.
Jodstickstoff, Zersetzung dess. (Champion und Pellet) 35.
Jodtriäthylglycinammonäthylester (Kraut) 706.
Jodwasserstoff, Reihenfolge der Anlagernng u. Ausscheidung der Elemente dess. in organ. Verbindungen (Saytzeff) 227.
Jodwasserstoffsäure, Einw. auf die gemischten Aether (Silva) 86. — elektr. Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Jodzinkäthylat (Gladstone) 98.
Ipecacuanha, Alkaloide ders. (Glénard) 630.
Iridium, spec. Gew. dess. (Deville u. Debray) 4.
Iriswurzel, Oel ders. (Flückiger) 599.
Isaconsäure, Verh. geg. HJ u. HBr (Fittig) 706.
Isäthionsäure, Verh. im Thierkörper (Salkowski) 262.
Isoäpfelsäure (Schmoeger) 646.
Isoamyltrimethylammoniumchlorid (Schmiedeberg u. Harnack) 559.
Isoanthrafiavinsäure (Schunk u. Roemer) 878.
Isobutylen (Buttlerow) 179.
Isobutylglykol, tertiär-primärer, Umwandlung dess. in Aldehyd (Nevole) 324.
Isocrotonsäure, Verh. geg. HJ u. HBr (Fittig) 706.
Isodibenzylharnstoff (Paterno u. Spica) 213.
Isodinaphtyl, Darst. (Smith) 709.
Isomerie (Muir) 689. — physikalische, Theorie ders. (Laubenheimer) 549.
Isopropylalkohol, Oxydation durch übermangans. Kali (Berthelot) 68.
Isopropylenguanamin (Nencki) 258.
Isopropylhexylketon, Oxydation dess. (Popoff) 147.
Isotolylaldehyd (Gundelach) 437.
Isotolylchlorid (Gundelach) 437.
Isoxylol (Gundelach) 437. — Oxydation dess. zu Metatoluylsäure (Brückner) 406.
Jute (Pfuhl) 729. 777.
Kältemischung aus Schnee u. Salzsäure (Pierre u. Puchot) 178.
Kaffee, Prüfung dess. (Hilger) 249. — zur Chemie dess. (Levesic) 357. — gebrannter, Unters. dess. auf Cichorien (Franz) 375.
Kainit von Kalusz (Schwarz) 232.
Kali, qualit. u. quantit. Bestimm. dess. (Carnot) 681. — übermangans., Anwendung zur Oxydation organ. Substanzen (Berthelot) 68. — unterschwefligsaures (Berthelot) 418.
Kalisalpeter, Analyse dess. (Fresenius) 134.
Kalisalze, Vorkommen u. Verarbeitung ders. in Kalusz (Frank) 23.
Kalium, ameisensaures, Zersetzung dess. (Naudin u. Montholon) 676.
Kaliumchlorat, Verh. geg. HCl (Schacherl) 691.
Kaliumdicarbonat, Darst. (Pesci) 211.
Kaliumjodat, Reduction zu Jodür (Chiappe und Malesci) 626.
Kaliumkupfercarbonat als Reagens für Traubenzucker (Soldaini) 603.
Kaliumkupfercyanür (Vidau) 130.
Kaliumpalladiumcyanür (Vidau) 130.
Kaliwasserglas, als Anstrichfarbe 128.
Kalk, gebrannter, Anwendung dess. als Zuschlag beim Hohofenbetriebe (Bell) 28. — Analyse eines zur Reinigung von Leuchtgas benutzten (Guyard) 232. — Rolle dess. bei der Klärung (Lamy) 635. — phosphors., Verhalten gegen Schwefelsäure (Armsby) 403.
Kalksalze, vegetabilischer Nährwerth derselben (Böhm) 250. — Aufnahme ders. durch die Blätter (Böhm) 808.
Kalkspath (vom Rath) 617. — thermoelektr. Eigensch. dess. (Hankel) 226.
Kaliumsulphat, neues (Ogier) 435.
Kaolin, Schlämmen dess. (Schwarz) 24.
Kapokkuchen, Zusammensetzung dess. (Reinders) 679.
Kava-Kava (Jordan) 789.
Keimung (Wallace) 587.
Kermes, Bildung dess. (Terreil) 179.
Kesselfeuerung, Unters. des Nutzeffectes ders. (Weinhold) 344.
Kesselspeisewasser, Reinigung dess. (Stingl) 416. — (Kalmann) 432.
Kesselstein, Bildung und Verhütung (Fischer) 424.
Ketone, Darst. (ter Meer) 561. — aromatische, Synthese derselben mittels Chlorkohlenoxyd (Michler) 549.
Ketonsäuren, Umwandlung ders. in Hydrosäuren (Rotering u. Zincke) 341.
Kieselfluorkobalt, krystallisirtes (Stolba) 241.
Kieselfluoreisen, krystallisirtes (Stolba) 241.
Kieselguhr als Putzmittel für Glas etc. (Grüne) 736.
Kieselsäure, gelatinöse, Fabrication aus Hohofenschlacken 591.
Kiesröstofen, modificirter (Hasenclever-Helbig) 745.
Kitt für Aquarien 688.
Klostermittel (Wittstein) 635.
Knallgas, Entzündung dess. (Rosenfeld) 339.
Knochenkohle, Ersatzmittel für dies. (Melsens) 377.
Kobalt, Verh. der Lösungen dess. geg. Zink (Boisbaudran) 466. — quant. Bestimmung auf elektrolyt. Wege (Wrightson) 790. — sebacinsaures (Neison) 341. 644.
Kobalteisencyanür (Wyrouboff) 691.
Kochsalz, Gewinnung aus Soolen (Lunge) 184. — Erzeugung 788.
Kohle, entfärbende Wirkung ders. (Melsens) 377. — elektr. Leitungsvermögen (Beetz) 657.
Kohlehydrate, Verbrauch ders. im thier. Organismus (Böhm u. Hoffmann) 567.
Kohlenlager, die, Russlands (v. Helmersen) 127.
Kohlenoxyd, Darst. (Lorin) 340. — langsame Oxydation dess. mittels Platin (v. Meyer) 273. — Verh. geg. Ozon (Remsen u. Southworth) 307. — Zersetzung durch elektr. Entladung

(Berthelot) 514. — Wirkungen dess. auf Pflanzen (Stutzer) 821.
Kohlenoxydhämoglobin, Umwandlung in Sauerstoffhämoglobin (Liman) 388.
Kohlenproduction, vergleichende Uebersicht (Hewitt) 592. — der Verein. Staaten (Raymond) 704.
Kohlensäure, Wirkung ders. bei der Coagulation des Blutes (Mathieu u. Urbain; Gautier) 54. 55. — (Génard; Mathieu u. Urbain) 439. — Absorption ders. durch Salzlösungen (Setschenow) 145. — Absorption ders. durch die vegetabilische Zellwand (Böhm) 808. — Ausscheidung dess. vom Menschen (Speck) 357. — volumetrische Bestimmung (Houzeau) 72. — Bestimm. ders. (Classen) 790. — Bestimm. ders. in der atmosph. Luft (Claesson) 296. — Bestimm. ders. in Wässern (Houzeau) 649. — Einfluss ders. auf die Respiration der Thiere (Raoult) 471. — flüssige in Mineralien (Hartley) 71. 603.
Kohlenstoff, Best. dess. im Eisen (Eggertz) 150. — Valenz u. Verbindungsfähigkeit desselben (Meyer) 292. — latente Vergasungswärme dess. (Bethke u. Lürmann) 369. — Ursprung dess. (Corenwinder) 471.
Kohlenstoffsuboxyd (Berthelot) 514.
Kohlenstoffverbindungen, Nomenclatur ders. (Armstrong) 547. — die, der Meteoriten (Smith) 408. 502. 632. 712. — färbende, Bau u. Bildung ders. (Witt) 421.
Kohleverfahren, Fargier's (Liesegang) 279.
Kohlenwasserstoffe, Verbindg. ders. mit Wasserstoffsäuren und Halogenen (Berthelot) 185. — Verh. geg. rauchende Schwefelsäure (Berthelot) 187. — pyrogene (Berthelot) 409. — (Barbier) 437. — Bestimm. ders. (Coquillion) 633. — Nachweis ders. in Gasgemischen u. Wässern (De Negri) 200. — behutsame Oxydation ders. (Berthelot) 118. — Verwandlung der — der Aethylenreihe in die entsprechenden Alkohole (Buttlerow) 147. — aromatische, Umwandl. ders. in gesättigte der Methanreihe (Berthelot) 740. — condensirte, Darst. (Smith) 406.
Kohlenwasserstoffflammen, Natur ders. (Heumann) 801.
Kosin (Buchheim) 680.
Kräfte, Satz vom Parallelogramm ders. (Ernecke) 450.
Kraft, Princip der Erhaltung ders. (Berthold) 103.
Krankheiten, die ansteckenden und deren Verhütung (Reichardt) 248.
Krappfarbstoffe (Rosenstiehl) 439.
Kresol, Verhalten geg. Chlorjod (Merz u. Ruoff) 612.
Kresolfarbstoff, neuer (Annaheim) 534.
Kresylschwefelsäure, α- (Baumann) 742.
Kresylsulphocarbamid (Clermont u. Wehrlin) 676.
Krystalle, Wachsen u. Abnehmen ders. in ihren Lösungen (Pfaundler) 145. 593.
Krystallstructur, Theorie ders. (Sohnke) 193.
Krystallsystem einiger Substanzen mit optischer Anomalie (Mallard) 586.
Kuhmilch, Caseïn- u. Stickstoffgehalt derselben (Lachenal) 374. — Stickstoff- u. Eiweissgehalt ders. (Liebermann) 374. 486.
Kupfer, Sulphide u. Phosphide dess. (Champion u. Pellet) 51. — Verh. geg. Salpetersäure (Acworth) 82. — Stellung u. Charakter dess. (Blanshard) 145. — thermochem. Unters. dess. (Thomsen) 338. — Einfluss von Zinn u. Phosphor auf dass. (Hampe) 376. — Verh. geg. Wasser u. Salzlösungen (Carnelley) 564. 706. — colorimetr. Methode zur Best. dess. (Carnelley) 150. — krystallisirte Phosphate u. Arseniate dess. (Friedel u. Sarasin) 611. — Bestimm. dess. durch Cyankalium (Thomson) 473. — quant. Bestimm. auf elektrolyt. Wege (Wrightson) 790. — Studien über dass. (Galippe) 775. — hydrometallurg. Gewinnung (Lunge) 279. — gediegenes, Gewinnung dess. am Lake Superior (Blake) 667.
Kupfereisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Kupferoxydhydrat, Verhinderung der Fällung dess. durch Alkalien (Weith) 372.
Kupfersalze, quantit. Bestimmung ders. (Grete) 603.
Kupferzinkelement, Wirkungen dess. (Gladstone) 98. — (Gladstone u. Tribe) 114.
Kyanos, das homerische Metall (Landerer) 23.
Lackmusfarbstoff (Wartha) 216.
Lackmustinctur, haltbare (Berthelot) 344.
Lactidbromal, Bildung dess. (Klimenko) 516.
Lamellen, flüssige (Sondhaus) 241.
Lampe, elektrische mit unabhängigem Regulator (Girouard) 402.
Lanthan, metallisches (Hillebrand u. Norton) 49. — spec. Wärme dess. (Hillebrand) 465.
Lanthaneisencyanür (Wyrouboff) 691.
Leber, Fermentation ders. unter Bildung von Indol (Koukol-Yasnopolsky) 664. — amyloide Entartung ders. (Heschl) 774.
Lebersecretion (Socoloff) 311.
Leder, künstliches (Thomsen) 208.
Ledum palustre, ätherisches Oel ders. (Iwanow) 774.
Legirung, silberähnliche (Parkes) 208.
Legirungen (Kern) 752. — geschmolzene, Verh. geg. den galvanischen Strom (Obach) 193. — leicht schmelzbare, Ausdehnung u. spec. Wärme ders. (Spring) 321.
Leguminosen, Nährwerth ders. (Strümpell) 374.
Leim, flüssiger 95. — Verhinderung des Abspringens dess. 144. — Fabrication dess. (Terne) 635. — reducirende Wirkung dess. (Bizio) 788.
Leimgebende Substanzen, Constitution (Schützenberger u. Bourgeois) 214.
Lepiden, Derivate dess. (Zinin) 131.
Lepidolith, Aufschliessung dess. (Stolba) 732.
Letternmetall, Bestimm. des Antimons in dems. (Bartley) 39.
Leuchten faulender thierischer Substanzen (Selmi) 631.
Leuchtgas, neues (Lowe) 15. — Bestimm. des Schwefelkohlenstoffs im — (Harcourt) 134. — Reinigung mittels Kiesabbrände (Sostmann) 144. — Zusammensetzung (Berthelot) 409. — Schwefelgehalt desselben (Vérigo) 439. — Bestimmung des specifischen Gewichtes dess.

(Dibbits) 742.
Leucin, Dichte dess. (Engel u. Vilmain) 36. — Oxydation dess. (Drechsel) 179. — Abwesenheit dess. unter den Producten bei der Keimung der Gramineen (Mercadante) 648.
Leukaurin, Krystallform (Lewis) 70.
Leukophan, Zusammensetzung (Rammelsberg) 359.
Levulinsäure, Darst. (Bente) 709.
Levulose, Reduction ders. (Krusemann) 804.
Licht, Einw. auf eine Lösung von Jodkalium u. Zucker (Durrwell) 49. — neue Relation zwischen — u. Elektricität (Kern) 65. — mechan. Wirkung dess. (Crookes) 98. — chem. Wirkung dess. auf Bromsilber (Vogel) 129. — Aenderung der Geschwindigkeit dess. in Quarz durch Druck (Mach u. Merten) 209. — brillantes 607. — Einfl. dess. auf die Transpiration der Pflanze (Wiesner) 679. — elektrisches, prakt. Anwendbarkeit dess. 689.
Lichterscheinungen, elektrische (Holtz) 81.
Lichtwellenschlieren (Mach) 721.
Liëvrit, chem. Constitution (Websky) 408.
Lithion, kohlens., Darst. im Grossen aus Lepidolith (Filsinger) 264. — pyrophosphorsaures (Kraut, Nahnsen u. Cuno) 705.
Lithionacetat (Lescoeur) 35.
Lithiondisulphat (Lescoeur) 35.
Lithionkali (Kraut, Nahnsen u. Cuno) 705.
Lithionnatron (Kraut, Nahnsen u. Cuno) 705.
Lithion-Psilomelan (Laspeyres) 279.
Lithionverbindungen, neue (Filsinger) 241.
Löslichkeit, ungleiche der verschiedenen Flächen desselben Krystalls (Pfaundler) 273.
Lösungen, Affinitäten bei der Wechselwirkung mittels elektromotorischer Kräfte (Becquerel) 2.
Lösungswärme, die, der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper (Berthelot) 73. — (Thomsen) 210.
Löthrohrproben, quantitative (Hirschwald) 359.
Lolium temulentum, zur Geschichte dess. (Wittstein) 183.
Luft, neue Eigensch. ders. (Coulier) 65. — Ausdehnungscoefficient ders. (Mendelejeff u. Kajander) 81. — Kohlensäuregehalt ders. in der libyschen Wüste (v. Pettenkofer) 216. — Zusammensetzung in Boden und Wohnungen (Forster) 357. — Wärmeleitungsfähigkeit ders. (Buff) 513. — Sättigen ders. mit Wasserdampf u. Trocknen ders. (Dibbits) 742.
Luftsäule, Schwingungserregung u. Bewegung ders. in offenen u. gedeckten Pfeifen (Sonreck) 497. — (Ellis) 769.
Luftthermometer (Pfaundler) 81.
Lupinensamen, Keimung ders. (Schulze, Umlauft u. Urich) 711.
Lycoperdon, spectroskop. Analyse der Asche der Sporen von — (Delachanal u. Mermet) 342.
Magnesia, Bestimm. durch Alkalimetrie (Stolba) 727.
Magnesit, Vorkommen in Griechenland (Landerer) 287.
Magnesium, Einw. dess. auf einige Metallsalze (Kern) 100.
verschiedener Richtung (Herwig) 81.
Magnetismus (Wiedemann) 322.
Mairogallol, krystallogr. Eigenschaften dess. (Lewis) 213.
Mais, verdorbener, giftige Substanzen dess. (Lombroso und Brugnatelli) 423. — Vegetationsversuche mit dems. (Boussingault) 601.
Maleinsäure, Verh. geg. Brom- u. Jodwasserstoff (Fittig) 227. 706. — Bildung aus Bernsteinsäure (Bourgeoin) 386.
Maltose (O'Sullivan) 354. 660.
Malvenpapier, Anwendung dess. als Reagens (Schiff) 343.
Malz, Behandlung dess. (Garton) 96. — Bestandtheile dess. (Kühnemann) 774. — Darstellung (Wallace) 587.
Malzextract, Prüfung dess. (Hager) 635.
Mandelsäure, Chloralid ders. (Wallach u. Hansen) 722.
Mangan, Rolle dess. bei der Metallurgie des Eisens (Troost u. Hautefeuille) 49. — Werthigkeit (Laspeyres) 295. — neues Oxyd dess. (Fremy) 307. — Krystallisation dess. aus dem Glase (Ebell) 424. — Bestimm. dess. im Spiegeleisen (Galbraith) 713.
Manganbronce 671.
Manganchlorür, Verh. geg. Magnesium (Kern) 578.
Manganeisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Manganstahl (Gautier) 735.
Mangansuperoxyd, Constitution (Phipson) 455. — Salze dess. (Fremy) 532.
Manometerhygrometer (Subic) 353. 785.
Margarolsäure (Cloëz) 324.
Maschine, magnetoelektrische (Gramme; Hagenbach) 641.
Materie, eine aus isolirten Atomen bestehende (Berthelot) 426 513
Maticocampher, Circularpolarisation (Hintze) 198.
Maximumthermometer (Duclaux) 17. 337.
Maxit, chem. Constitution dess. (Laspeyres) 680.
Meconin, Bildung beim Schmelzen von Opiansäure mit kaustischem Kali (Beckett u. Wright) 131.
Meersalz, Gewinnung dess. in Griechenland (Landerer) 432.
Meerschaum, Vork. dess. in Griechenland und Anatolien (Landerer) 703.
Meerwasser, Einw. dess. auf den Boden (Reinders) 679.
Melam, Verh. dess. geg. Schwefelsäure (Jäger) 804.
Melamin (Claus und Henn) 195. — Verh dess. beim Erhitzen (Drechsel) 420.
Melinophan, Zusammensetzung (Rammelsberg) 359.
Menthen (Beckett u. Wright) 54.
Mercaptide (Claesson) 214.
Mesaconsäure, Verh. geg. HJ und HBr. (Fittig) 706.
Mesitylen, Constitution (Ladenburg) 164. — Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 411.
Mesitylensulphamid (Jacobsen) 277.

Messing, Mattätzen und Blankbrennen dess. (Schwarz) 24.
Metabromnitrobenzol, Derivate (Gabriel) 787.
Metachlornitrobenzol (Laubenheimer) 84. 549.
Metachlorsulphobenzolsäure (Kieselinsky) 278.
Metachromismus (Ackroyd) 385. 689.
Metadisulphobenzolsäure (Limpricht) 452.
Metajodnitrobenzol, Derivate (Gabriel) 787.
Metallcomposition für Achsenlager (Künzel) 256.
Metalldrähte, galvan. Ausdehnung ders. (Exner) 193.
Metalle, Verh. geg. verschiedene Lösungen (Wagner) 447.
Metallisation organischer Substanzen (Cazeneuve) 568.
Metalllegirungen (Parkes) 576.
Metalloxyde, Krystallisation ders. aus dem Glase (Ebell) 424.
Metallproduction, jährliche, Europas 368. — der Vereinigten Staaten (Raymond) 704. — die, der westl. Gruben der Verein. Staaten (Ermesley) 714.
Metallreductionen in capillaren Räumen (Becquerel) 177.
Metallsalze, Verh. geg. Magnesium (Kern) 322.
Metamidobenzanilid (Sennewald) 549.
Metamidodisulphobenzolsäure (Limpricht) 452.
Metamidosulphobenzolsäure (Beckurts) 486. — Derivate ders. (Limpricht u. Beckurts) 421.
Metanitranilin, Verh. geg. α-Dinitrochlorbenzol (Wilgerodt) 710.
Metanitrobenzanilid (Mears) 549.
Metaoxyphenylurethan (Groenvik) 198.
Metatoluylsäure, Bildung aus Isoxylol (Brückner) 406.
Metaxylenol (Armstrong u. Gaskell) 565.
Meteorit, neuer von Wisconsin (Smith) 632.
Meteoriten, Bildung ders. (Meunier) 87. — Natur u. Entstehungsart ders. (Mohr) 359. — Gase ders. (Wright) 502. — Kohlenstoffverbindungen ders. (Smith) 408. 502.
Methakrylsäure, Verh. geg. Brom- u. Jodwasserstoff (Fittig) 227.
Methan, Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Methazonsäure (Lecco) 548.
Methenyldiphenyldiamin (Weith) 437.
Methylalkohol, Auffindung dess. in Gemengen (Riche u. Bardy) 503. — Verh. geg. Sulphurylchlorid (Behrend) 770.
Methylallylcarbinol (Sorokin u. Saytzeff) 194.
Methylamidopropionsäure (Lindenberg) 308.
Methylamin (Schwarz) 5.
Methylanilinviolet als Reagens auf Galle (Paul) 697.
Methylenguanamin, Spaltungsproducte dess. (Nencki) 259.
Methylharnsäure (Hill) 372.
Methylhydroxylamin (Lossen u. Zanni) 694.
Methylnitrolsäure (Tscherniak) 325.
Methylnorhemipinsäure (Beckett u. Wright) 132.
Methylnormeconin (Beckett u. Wright) 132.
Methyloxamäthan (Wallach u. West) 273.
Methyloxyd, Verbindung dess. mit Chlorwasserstoff (Friedel) 86.
Methylpropylcarbinol, Bildung aus Diäthylcarbinol (Wagner u. Saytzeff) 115. — Darstellung (Bielohoubek) 533.
Methylschweflige Säure (Cahours) 52.
Methylselenverbindungen (Jackson) 195.
Methylsuccinimid (Menschutkin) 692.
Methylsulphocyanür (Cahours) 52.
Methylviolet, Bildung dess. auf der Baumwollfaser (Dupuy) 24.
Mikroklin, neue Species von triklinischen Kalifeldspath (des Cloizeaux) 408.
Milch, Verfälschung 47. — Unters. ders. durch Dialyse mittels geleimten Papiers (Schmidt) 86. — Verh. ders. in der Kälte (Tisserand) 216. 439. — Analyse verschiedener Sorten (Gerber) 486. — Fettbestimmung ders. (Gerber) 487. — condensirte (Horsford) 587.
Milchkügelchen, Natur ders. (Soxhlet) 631.
Milchsäure, Verh. geg. Brom (Klimenko) 308. — (Grimaux) 515. — Bildung aus Rohrzucker (Schützenberger) 324. — Qualität der aus dem Inosit entstehenden (Vohl) 627.
Milchsäuretrichloräthylidenäther (Wallach und Heymer) 420.
Mineral, neues aus Cornwall (Field) 809.
Mineralien, italienische (Cossa) 231. — Einschluss von Kohlensäure in dens. (Hartley) 603.
Mineralöle, Anwendung zur Dampferzeugung (Gadd) 61.
Mineralogische Studien (Sadebeck) 231.
Mineralogisches von der Insel Siphnos (Landerer) 623.
Mineralquelle, ocherartiger Quellenabsatz der — von Birresborn (Vohl) 680. — von Birresborn, Analyse (Fresenius) 680.
Mineralsäuren, freie, Nachweis ders. durch Colchicin (Flückiger) 206. — Reagens auf dies. (Huber) 789. — Nachweis im Essig (Fischer) 650.
Mineralsubstanzen, Function ders. in den Eiweisskörpern (Gautier u. Alexandrowich) 630. — Substitution ders. in Pflanzen und Thieren (Champion u. Pellet) 696.
Mineralwasser, das, der Birresborner Quelle (Vohl) 231. — das, von Ciechocinek (Wreden und Fuchs) 618. — als Trinkwasser (Stolba) 279.
Mineralwässer, alkalische, Analyse (Fresenius) 761.
Minimumthermometer (Duclaux) 17 337
Moldauwasser, Analyse dess. (Stolba) 279.
Molecularmechanik, Probleme ders. (Berthelot) 98.
Moleculartheorie (Handl) 257.
Molecularzustände, ungleiche, Princip ders (Pfaundler) 353. 737.
Molybdäneisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Monäthylglykol (Demole) 611.
Monäthylpyrogallol (Benedikt) 228.
Monamine, secundäre, Bildung durch Einw. von Toluidin auf Anilinchlorhydrat (Girard und Willm) 267.
Monobrombernsteinsäure (Fittig) 227.
Monobromcapronsäuren (Fittig) 227.
Monobromisobuttersäure (Fittig) 227.
Monobromparatoluylsäure (Brückner) 406.

Monochlorcrotonsäure, Verh. geg. Cyankalium (Claus u. Beuttel) 243.
Monochloressigsäure, Verh. geg. Metallbasen (Schreiber) 580.
Monojodisobuttersäure (Fittig) 227.
Mononitrophenole, Salze u. Aether ders. (Post u. Mehrtens) 85.
Montanproduction, die Deutschlands im Jahre 1874 414. — die Schwedens im J. 1874 607.
Morphin, Auftreten im Harn und den Fäces (Vogt) 133. — Reactionen dess. (Pape) 344. (Nagelvoort) 718.
Mostwage, Klosterneuburger (Pillitz) 775.
Murrayin (Hoffmann) 535.
Muscarin (Harnack) 355. — Synthese dess. (Schmiedeberg u. Harnack) 554.
Muscarinhydroxyd (Schmiedeberg u. Harnack) 557.
Musterzeichnen auf Metall (Witz) 832.
Mutterkorn, neues festes Alkaloid dess. (Tanret) 21. — wirksamer Bestandtheil dess. (Buchheim) 680.
Mutterlaugensalz, Sulzer (Koch) 603.
Myristinsäure (Flückiger) 599.
Nachwirkung, elastische (Boltzmann) 369. — (Neesen) 401. — (Kohlrausch) 593.
Nährstoffe, Beziehungen ders. zur Transpiration der Pflanzen (Burgerstein) 374.
Naphtalin, Bildung dess. aus Terpentinöl (Schultz) 517. — Constitution dess. (Wreden) 517. — Reduction dess. mit Jodwasserstoff (Wreden u. Snatowitsch) 294. — zwei Disulphosäuren dess. (Ebert und Merz) 518. — Verh. geg. Schwefelsäure (Clève) 372. — (Stenhouse u. Groves) 534. — neue Derivate dess. (Senhofer) 583. — Einw. von PCl_5 auf die Nitroverbindungen dess. (Atterberg) 710. — Bromirung dess. (Gessner) 804.
Naphtalinderivate, neue (Senhofer) 116.
Naphtalinsulphinsäuren (Gessner) 806.
Naphtalinsulphon, α- u. β- (Stenhouse u. Groves) 534.
Naphtalintetrachlorid, Zerfallen dess. (Krafft u. Becker) 647.
Naphthionsäure (Clève) 116. 723.
Naphtoësäure, β- (Hausamann) 116. — (Vieth) 423. — α- u. β-, Derivate ders. (Hausamann) 807.
Naphtol, β-, Verh. geg. Phosphorchlorid (Clève u. Juhlin-Dannfelt) 342.
Naphtylamin (Scheiding) 149. — (Palm) 407. — Elektrolyse der Derivate dess. (Goppelsröder) 452.
Naphtylphosphinsäure (Kelbe) 614.
Naphtylsulphocarbamid (Clermont u. Wehrlin) 676.
Narcein, Reactionen (Pape) 344. — Verh. geg. organ. Säuren (Wright u. Beckett) 373.
Narcotin (Beckett u. Wright) 131. 149. 388. 647. — Reactionen (Pape) 344. — Verh. geg. organ. Säuren (Wright u Beckett) 373.
Natrium, zweifach-kohlensaures (Urbain) 721. — citracons. u. mesacons., Verh. geg. Chlor (Morawski) 324. — kaustisches, Fabrication (Davis) 134. — mesacons. (Morawski) 261. — salpetrigsaures als Antichlor (Lieber) 635. — thermoelektr. Eigensch. dess. (Naccari und Bellati) 673.
Natriumäthylat, Verh. geg. Brom (Barth) 803.
Natriumcyamid, Verh. geg. Benzoylchlorid (Gerlich) 405.
Natriumgoldchlorid, Verh. geg. Sulphocyanide (Kern) 579.
Natriummercaptid (Claesson) 214.
Natriumperoxyd (Fairley) 594.
Natronwasserglas, als Anstrichfarbe 128.
Nebelflecke, spiralförmige, Nachbildung ders. (Planté) 97.
Neutralfette, Verseifung ders. in Autoclaven (Nitsche) 684.
Neutralisation (Thomsen) 545.
Nickel, quant. Bestimm. auf elektrolyt. Wege (Wrightson) 790. — Gegenwart dess. in einem atmosphär. eisenhaltigen Staube (Tissandier) 681.
Nickeleisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Nickelmetall aus den Nickelerzen von Neu-Caledonien (Christofle u. Bouilhet) 634
Nickelmineral, neues (Garnier) 632. — (Typke) 823. — Vork. in Spanien (Meissonnier) 650.
Nicotin, Darstellung (Kirchmann) 694.
Niob, Oxyfluoride dess. (Joly) 115. — Verbindungen dess. mit Stickstoff und Kohlenstoff (Joly) 515.
Niobeisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Nitralizarin (Rosenstiehl) 596.
Nitrate, Bestimm. ders. im Seinewasser (Boussingault) 279. — Reduction ders. durch Bakterien (Griessmayer) 631. — Reduction ders. durch pflanzl. u. thier. Organismen (Schaer) 631. — Bestimm. ders. (Jean) 633.
Nitrile, aromatische (Merz u. Schelnberger) 148.
Nitroamidoazophenylen (Ladenburg) 246.
Nitrobenzoësäuren (Fittica) 565.
Nitrobenzol, Verh. geg. Anilin (von Dechend u. Wichelhaus) 102. — Nachw. (Jacquemin) 173. — Vergiftung mit dems. (v. Mering) 311.
Nitrobenzoyl (Lippmann u. Hawliczek) 806.
Nitrobutan, tertiäres (Tscherniak) 309.
Nitrocitronensäure (Champion u. Pellet) 37.
Nitrocuminsäure, Verh. geg. Licht (Paterno u. Fileti) 218.
Nitrofettkörper, einfach gebromte, Darstellung (Tscherniak) 260.
Nitroglycerin (Beckerhinn) 228. 771. — gefahrlose Bereitungsweise dess. (Böttger) 668.
Nitroglycerinverbindungen, verbesserte (Gottheil) 256.
Nitrometachlornitrobenzol (Laubenheimer) 549.
Nitromethan (Friese) 340. — Bromsubstitutionsproducte dess. (Tscherniak) 260.
Nitronaphtalin, Verh. geg. Chlor (Atterberg) 342. 596.
Nitronaphtalinsulphosäuren (Clève) 116. 723.
Nitrophenanthrenchinon (Anschütz und Schultz) 787.
Nitrophosphenylsäure, Verh. ders. beim Erhitzen mit Natronkalk (Michaelis u. Benzinger) 437.
Nitropropane, Bromderivate ders. (Meyer und Tscherniak) 294.
Nitrosoacetanilid (Fischer) 438.

Nitrosophenol, Verh. geg. schmelzendes Kali (Jäger) 85.
Nitrosothymol (Schiff) 85.
Nitrostearinsäure (Champion u. Pellet) 37.
Nitrosyltribromid (Muir) 82.
Nitrotoluole, isomere, Halogenderivate ders. (Wachendorff) 773.
Nitrothymol (Schiff) 85.
Nitroverbindungen, aromatische (Austen) 723.
Noctilucin (Phipson) 86.
Normalaräometer, (Hirsch) 673.
Normalbuttersäure, Umwandl. ders. in Isobuttersäure (Erlenmeyer) 436.
Oel von Elaeococca (Cloëz) 324. — ätherisches von Heracleum sphondylium (Möslinger) 615.
Oele, ätherische, Oxydation ders. (Kingzett) 116. 723. — fette, Prüfung auf ihre Echtheit (Merz) 8.
Oelsäure, Reinigung (Rice) 110.
Ofen, continuirlicher zum Trocknen von Ziegelsteinen etc. (Bock) 713.
Olivenöl, Prüfung auf Echtheit dess. (Merz) 7.
Opianin (Hesse) 6.
Opium, Geschichtliches über dass. (Billinger) 568. — qualitat. Werthbestimmung dess. (Lepage) 745.
Opiumbasen (Wright u Beckett) 356.
Opiumextract, Rückstand des im Wasser gelösten — (Périer) 248.
Optische Probleme (Lommel) 209.
Orceïn (Liebermann) 147.
Orcinphtaleïn (Baeyer) 787.
Orthoamidophenol, Verh. geg. Schwefelkohlenstoff (Dünner) 406. — Verh. geg. Essigsäureanhydrid (Ladenburg) 820.
Orthoamidosulphobenzolsäure, Verh. geg. Brom (Limpricht) 486.
Orthobromsulphobenzolsäure (Bahlmann) 486.
Orthochlorphenol, Verh. geg. schmelzendes Kali (Nölting) 806.
Orthodiamidobenzol, Verh. geg. Jodcyan (Hübner u. Frerichs) 549.
Orthonitracetanilid (Grethen) 549.
Orthonitrometabrombenzoëšäuren, Verh. geg. Cyankalium (van Renesse) 806.
Orthooxyphenylurethan (Groenvik) 198.
Osmium (Deville u. Debray) 467.
Osseïn, Constitution (Schützenberger und Bourgeois) 214.
Osterferien in Ligurien (Flückiger) 785.
Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure, Zersetzung ders. mit salpetriger Säure (Griess) 566.
Oxäthylcarboxamidobenzoësäure (Griess) 566.
Oxaläther, Verh. geg. Allyljodür (Paterno und Spica) 370.
Oxaldin (Lubawin) 147.
Oxalsäure, elektr. Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Oxalsäureäthyläther (Berthelot) 313.
Oxalsäuremethyläther (Berthelot) 314. — Verh. geg. alkohol. Ammoniak (Weddige) 194.
Oxalsäuresalze, Elektrolyse der wässrigen Lösungen ders. (Bunge) 195.
Oxalursäureäther (Salomon) 372.
Oxamethan, Verh. geg. Acetylchlorid (Kretzschmar) 233. — Verh. geg. Benzoylchlorid (Kretzschmar) 238.
Oxamid, Verh. geg. α-Dinitrochlorbenzol (Wilgerodt) 710.
Oxyammoniak, therm. Bildung dess. (Berthelot) 620.
Oxycamphoronsäure, krystallogr.-opt. Unters. ders. (v. Zepharowich) 260.
Oxymercaptane (Biedermann) 130.
Oxymethyldioxycinnamylsäure (Oudemans) 455.
Oxynarcotin (Beckett u. Wright) 132. 356.
Oxyneurinmethylester (Kraut) 708.
Oxyparacumarsäure (Oudemans) 455.
Oxypyroweinsäure (Demarçay) 499. — normale (Markownikoff) 787.
Oxysäuren, aromatische, Verh. geg. Chloroform (Reimer u. Tiemann) 756.
Oxysulphobenzid, Krystallgestalt, spec. Gew. u. Molecularvolumen dess. (Annaheim) 709.
Oxyuvitinsäure (Oppenheim u. Precht) 354. — Bildung ders. (Emmerling u. Oppenheim) 644. — Einw. von Salpeters. u. der Halogene auf dies. (Emmerling und Oppenheim) 644. — α- u. β- (Böttinger; Oppenheim) 613.
Ozon, Einw. auf thierische Substanzen (Boillot) 54. — ein Gift für den menschl. Organismus (Thenard) 199. — Wirkung dess. beim Färben (Goppelsröder) 264. — Darst. durch Elektricität (Gianetti u. Volta) 210. — thermische Bildung dess. (Berthelot) 450. — Bildung dess. bei Verstäubung von Wasser (Bellucci) 626. — latente Wärme bei d. Bildg. dess. aus Sauerstoff (Dewar) 658. — als Heilmittel 832.
Ozonisiren ungesunder Luft (Carvalhe; Thenard) 199.
Pachnolith von Grönland (Wöhler) 326.
Palladium, Verh. seiner Salze geg. Rhodankalium (Kern) 146. — Vork. in Silbermünzen (Rössler) 248. — Anwendung ders. in der Galvanoplastik (Frantz) 592. — neue Eigensch. dess. (Coquillion) 738.
Palmkuchen, Zusammensetzung (Lehmann) 132.
Panamaessenz 64.
Papaverin, Verh. geg. organ. Säuren (Wright u. Beckett) 373.
Papier, Fabrication dess. aus Holz auf chem. Wege (Rosenhain) 391.
Papierkohle (Church) 809.
Pappelholz, Constitution dess. (Bente) 630.
Parabenzoylbenzotrichlorid (Thörner) 422.
Parabenzoylbenzylchlorid (Thörner) 422.
Parabenzoylbenzylenchlorid (Thörner) 422.
Parabrombenzylbromid (Jackson u. Lowry) 147.
Parabromsulphobenzolsäure (Goslich) 325.
Parachlorbenzoësäure, Sulphosäure derselben (Cöllen) 549. — (Cöllen u. Böttinger) 740.
Parachlorsulphobenzolsäure (Goslich) 309.
Paradiamidobenzol, Verh. geg. Jodcyan (Hübner u. Frerichs) 549.
Parajodnitrobenzol, Derivate (Gabriel) 787.
Parakressylsäure als Desinfectionsmittel (Endemann) 389.
Paralbumin, Nachweis dess. (Huppert) 776.
Paraldol (Wurtz) 675.
Paramidotoluol, Verh. geg. α-Dinitrochlorbenzol (Wilgerodt) 582.

säure (Kupferberg) 277. — Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564.
Pararabin (Reichardt) 628.
Paratoluylamid (Spica) 230.
Paratolylphenylketon, Derivate (Thörner) 422.
Pariser Violet als Reagens auf Galle (Paul; Demelle u. Longuets) 697.
Pentachlorantimon, Verbindung dess. mit Alkoholen u. Aethern (Williams) 628.
Pepsin, Bildung u. Ausscheidung dess. (Grützner) 38. — zur Regenerirung von verdorbenem Albumin (Wagner u. Witz) 123.
Peptone, Ernährung mit dens. (Plósz und Györgyai) 133. — Verh. geg. Galle (Moleschott) 358.
Perbrombenzol (Merz u. Gessner) 613.
Perchlorbenzol, Bildung durch Einw. aromatischer Substanzen auf überschüss. Chlorid (Merz u. Ruoff) 612.
Persisch-Roth, Darst. auf nassem Wege (Prinvault) 391.
Petersiliencampher (v. Gerichten) 807.
Petersilienöl, Terpen dess. (v. Gerichten) 261.
Petrefactenfund bei Pribram (Posepny) 125.
Petroleum, Prüfung auf Schwefel (Vohl) 176. — Raffination dess. (Ott) 704.
Pfeffer, Prüfung dess. (Hilger) 249.
Pflanzen, Transspiration ders. (Burgerstein) 374.
Pflanzenfarbstoffe, Entfärbung ders. durch Schwefelverbindungen (Schaer) 355.
Pflanzengewebe, Nährwerth ders. (Reichardt) 631.
Pflanzengifte, Reactionen ders. (Pape) 344. — gerichtl.-chemische Ermittelung ders. (Poehl) 552.
Pflanzenzellen, osmotische Erscheinungen bei dens. (Struve) 536.
Phakolith (vom Rath) 21. 617.
Phenanthrenchinon, Zersetzungsproducte dess. (Anschütz u. Schultz) 773.
Phenol, Bromirung dess. (Gessner) 804. — Einw. des schwefligs. Kaliums auf die Haloidderivate dess. (Armstrong u. Harrow) 84. 644. — Elektrolyse der Derivate dess. (Goppelsröder) 452. — Verbindung dess. mit schwefels. Chinin (Cotton) 84. — Verbindungen dess. mit neutralen Chininsalzen (Jobst u. Hesse) 325. — Verbindungen dess. mit den Chinaalkaloiden (Hesse) 438. 695. — Verh. geg. Chlorjod (Merz u. Ruoff) 612. — Unterscheidung dess. von Anilin (Jacquemin) 634. — Phtalin u. Phtalidein dess. (Baeyer) 740. — maassanalyt. Bestimm. dess. (Koppeschaer) 776.
Phenolate, alkalische, Verh. geg. Chloroform (Reimer u. Tiemann) 565.
Phenolchininsulphat (Cotton) 84.
Phenoldidiazobenzol (Griess) 516.
Phenole, Verh. geg. Chloroform (Reimer u. Tiemann) 756. — Verh. geg. CCl_4 (Reimer und Tiemann) 756.
Phenolfarbstoffe, neue (Reichl) 773.
Phenolmetasulphosäure (Barth u. Senhofer) 500. 613.
(Hesse) 456.
Phenylacetylsulphoharnstoff (Miquel) 371.
Phenyläthylalkohol, normaler (Radziszewki) 372.
Phenylakrylsäure, Darst. (Perkin) 54.
Phenylbenzoylsulphoharnstoff (Miquel) 371.
Phenybutyle (Radziszewski) 277.
Phenylbutylen, normales (Radziszewski) 277.
Phenylcrotonsäure, Darst. (Perkin) 54.
Phenylhydrazin (Fischer) 595.
Phenylphosphorsäuren (Jacobsen) 85.
Phenylpropylester (v. Miller) 310.
Phenylsenföl, Verh. geg. alkohol. Kali (Schiff) 739. — Verh. geg. Brom (Proskauer u. Sell) 772.
Phenylsulphoharnstoff (Clermont) 8'. 309.
Phloretin (Löwe) 116.
Phloridzin (Löwe) 116.
Phloroglucin, Nachweis dess. (Weselsky) 216.
Phosphate, Constitution ders. (Berthelot u. Louguinine) 41. — fossile, Assimilirbarkeit ders. (Roussille) 216.
Phosphenylbromid (Michaelis u. Köhler) 421.
Phosphenylhexabromid (Michaelis u. Köhler) 422.
Phosphenylsäure, Verh. ders. beim Erhitzen mit Natronkalk (Michaelis u. Benzinger) 437.
Phosphenylsulphochlorid (Köhler u. Michaelis) 629.
Phosphenyltetrabromid, Darst. (Michaelis und Köhler) 422.
Phosphor, Fluorverbindungen dess. (Mc. Ivor) 67. — Bestimm. dess. in organ. Subst. (Brügelmann) 56. 761. — Best. dess. in Roheisen, Stahl u. Eisenerzen (Uelsmann) 119. — Nachw. in Vergiftungsfällen (Fischer u. Müller) 120. — Sulphocyanate dess. (Miquel) 692. — schwarzer (Reichardt) 817.
Phosphorbronzen 635.
Phosphorigsaure Salze, Zusammensetzung ders. (Rammelsberg) 817.
Phosphormercaptid (Claesson) 214.
Phosphoroxychlorid (Remsen) 532.
Phosphorpentafluorid (Thorpe) 690.
Phosphorsäure, therm. Unters. über dies. (Berthelot u. Louguinine) 25. — Bedeutung ders. für die Fruchtbarkeit des Bodens (Corenwinder) 38. — Darst. (Markoë) 110. — Neutralisationsphänomene ders. (Thomsen) 226. — Erkennung geringer Mengen bei Vergiftungen (Selmi) 296. — Bestimm. ders. mittels molybdänsauren Ammons (Jenkins) 327. — Bestimm. durch Alkalimetrie (Stolba) 727. — Verhältniss ders. zum Stickstoff im Harn (Zülzer) 567. — elektr. Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Phosphorverbindungen, aromatische (Michaelis) 549.
Phosphorwasserstoff, Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Phosphorzink (Hager) 585.
Phtalsäure, Verbindungen ders. mit den Phenolen (Baeyer) 787.
Phycoërythrin (Pringsheim) 220.
Phyllochromogen (Liebermann) 615.
Physostigmin, Bestimm. dess. (Masing) 776.

Pigmente, thierische, Nachw. ders. in verdünnten Flüssigkeiten (Finkelnburg) 168.
Pigmentfarben, Vergleichung ders. mit Spectralfarben (v. Bezold) 498.
Pikolin (Ramsay) 787.
Pikrinsäure (Post und Mehrtens) 85. — Verfälschungen ders. (Winkler) 746.
Pilocarpen (Hardy) 70.
Pilocarpin (Hardy) 70.
Pilze, Aschenbestandtheile ders. (Cailletet) 486. — essbare (v. Lösecke) 677. — Lebensfunctionen ders. (Münts) 518.
Pimarsäure (Bruylants) 630.
Pimelinsäure, krystallogr.-opt. Unters. ders. (v. Zepharovich) 260.
Pinakolin, Oxydation dess. (Lawrinowitsch) 754.
Piperidyl-α-Propionester (Brühl) 195.
Piperin, pharmakologische Gruppe dess. (Buchheim) 648.
Pittakal (Liebermann) 310.
Planeten, Spectra ders. (Vogel) 609.
Planspiegelreflector (Güntner) 657.
Platin, spec. Gew. dess. (Deville u. Debray) 4. — Anwendung dess. bei der Elementaranalyse kohlenstoffhaltiger Substanzen (Köpfer) 312. 633. 744. — Durchdringung dess. mit elektrolytischen Gasen (Helmholtz u. Root) 401. — natürliches magnetisches (Terreil) 408. — katalytische Wirkungen dess. (v. Meyer) 625. — Verbindung mit Zinn u. Sauerstoff (Delachanal u. Mermet) 51. — Verbindungen dess. mit Silicium (Boussingault) 626. — Vork. in Silbermünzen (Rössler) 243.
Platinapparate, Verlust ders. bei der Schwefelsäureconcentration (Scheurer-Kestner) 8.
Platinchlorid, Verh. geg. Magnesium (Kern) 322.
Platinkessel, neue Formen ders. (Bode) 713.
Platinschwarz, Darst. (Zdrawkowitsch) 322.
Plumiera acutifolia, Milchsaft ders. (Oudemans) 454.
Plumierasäure (Oudemans) 454.
Polarisation, dielektrische (Root) 466. 609.
Polarisationsdrehung, magnetische (Becquerel) 177.
Polariskop, neues (Adams) 337.
Porzellan, Vergold. u. Versilb. dess. (Hansen) 800.
Porzellanerde, chinesische (Kalmann) 587.
Porzellanfabrication, chinesische (Heintz) 605.
Potasche, Fabrication aus Wollschweiss (Fischer) 134. — Darstellung (Grüneberg) 174.
Potentialgesetz, elementares von Helmholtz (Zöllner) 498.
Präcipitat, weisses, Zersetzung dess. durch Jod (Flückiger) 114.
Präcisionswage (Arzberger) 292.
Pressglas, Zusammensetzung dess. (Benrath) 23.
Prisma, kleinste Ablenkung in dems. (Lommel) 753.
Probirstein, Natur dess. (Dumas) 87.
Propylaldehyd, Verh. geg. Cyanwasserstoff und Salzsäure (Prschibiteck) 754.
Propylaldehyde, isomere, therm. Bildung ders. (Berthelot) 571.
Propylen, Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 410. — Verh. geg. Chlor (Bielohoubek) 533.
Propylenbromür, normales, Darst. (Lermontoff) 770.
Propytenchlorhydrat, Bildung (Markownikoff) 130.
Propylengas, Darstellung (Claus und Kerstein) 547.
Propylenglykol, Darst. (Völker u. Bielohoubek) 533.
Propylenguanamin (Nencki) 258.
Propylenmonochlorhydrine, Constitution (Henry) 484.
Propylidenchlorür (Reboul) 227.
Propylisopropylbenzol, Synthese dess. (Paterno u. Spica) 661.
Propylnitrolsäure, Synthese ders. (Meyer und Lecco) 405.
Proteïnkrystalloide von Bertholletia excelsa (Sachsse) 583.
Proteïnsubstanz, Zusammenhang derselben mit Asparagin (Sachsse) 584.
Protoplasma, pflanzliches, physikal. Beschaffenheit dess. (Velten) 294.
Pseudobutylen (Buttlerow) 179. — Verh. dess. zur unterchlorigen Säure (Henry) 660.
Pseudocumolsulphamid (Jacobsen) 277.
Pseudonitrole (Meyer u. Locher) 309.
Pseudosulphocyan (W. R. H.) 692.
Psilomelane, Constitution (Laspeyres) 279.
Psittacinit (Genth) 789.
Puddeln nach Pernot's System (Borbély) 184.
Puddelofen, rotirender (Crampton) 487.
Purpur aus Murex trunculus (De Negri) 230.
Purpurfarbstoff (Bong) 35.
Purpurtinte, zum Zeichnen der Wäsche (v. Bell) 160.
Pyrite, wismuthhaltige (Ramsay) 71. 295. — Benutzung zur Schwefelsäurefabrication (Girard u. Morin) 279.
Pyrogallol, Verh. geg. Chlor (Stenhouse und Groves) 213.
Pyrometer (Hobson) 785.
Pyroweinsäure, synthetische (Lebedeff) 116. — normale (Reboul) 436. 660. 772. — (Markownikoff) 548.
Pyroweinsäuren, isomere (Markownikoff) 692. — normale (Markownikoff) 787.
Pyrrolroth (Schützenberger u. Bourgeois) 310.
Pyrrhotin (Dana) 586.
Pyrusninsäure (Paterno) 373.
Pyvuril (Grimaux) 661.
Quarz, Abhängigkeit der Circularpolarisation dess. von der Temperatur (v. Lang) 129. — Polarisationsdrehung dess. (Soret u. Sarasin) 370.
Quecksilber, Verh. geg. Salpetersäure (Acworth) 82. — Reduction dess. in Californien 142. — Stellung u. Charakter dess. (Blansbard) 145. — Erzeugung von Schallschwingungen und Interferenzen auf dems. (Decharme) 177. — Gefrieren dess. (Witz) 177. — Bestimm. dess. (Tuson u. Neison) 568. — Vork. in den Cevennen (Leymerie) 632. — neue Gewinnungsmethode dess. auf nassem Wege (Sieverking) 682. — früheres Vork. dess. in Griechenland (Landerer) 703. — specifische Wärme dess (Winkelmann) 737.

Quecksilberchlorid, Verh. geg. Magnesium (Kern) 322.
Quecksilbercyanid, Verh. geg. Phosphor-, Arsen- u. Antimonwasserstoff (W. R. H.) 803.
Quecksilbererze aus Mexiko (Sandberger) 295.
Quecksilbergas, spec. Wärme dess. (Kundt und Warburg) 292.
Quecksilbermercaptid (Claesson) 214
Quecksilberoxyd, jodsaures (Cameron) 674.
Quecksilberoxyrhodanid (Philipp) 420.
Quecksilbersulphoharnstoff (Gerlich) 406.
Quelle, Analyse der — zu Rohr (Gintl) 760.
Quercit, Verh. geg. Jodwasserstoffsäure (Prunier) 485.
Radiometer, Crookes' 113. — (Böttger) 561. — (Finkener) 641. — zur Geschichte dess. (Berthold) 609. — Versuche mit dems. (Schuster u. Crookes) 769.
Radiometerexperiment (Kruss) 737.
Raffinose (Loisseau) 470.
Rauchgase, Apparat zur Unters. ders. (Orsat) 618.
Reactionen, Verzögerung ders. durch indifferente Substanzen (Lunge) 690. — chemische, Geschwindigkeit ders. (Bogusky) 785.
Reflexion, Theorie ders. (Wernicke) 769.
Refraction, konische (Nodot) 226.
Regelation (Pfaundler) 225. 785.
Regen, Prophezeiung von — bei hohem Barometerstande (Piazzy-Smyth) 225.
Reibungsconstante einiger Salzlösgn. (Grotrian) 241.
Reiseskizzen aus Nordamerika (Hartmann) 97. 360. 729. 745.
Reisstärkefabrication (Adlung) 360.
Rekrystallisation (Pfaundler) 225. 785.
Reseda-Kräusel-Pomade (Polt) 96.
Resina Guaiaci Peruviana (Kopp) 726.
Resorcin, Verh. geg. Kohlensäure und Natronhydrat (Böttinger) 246. — Verh. geg. Chlorjod (Merz u. Ruoff) 612. — ätherartiges Derivat dess. (Barth) 354.
Resorcindisulphosäure (Piccard und Humbert) 806.
Resorcinschwarz (Wagner) 103.
Retorte aus Kupfer zur Darstellung von Ketonen u. Aldehyden (ter Meer) 561.
Retortenofen (Tunner) 360.
Rhodanammonium, Doppelsalze dess. (Fleischer) 213.
Rhodanverbindungen, Vork. in der rohen Sodalauge (Nietzki) 604.
Rhodeïn (Jacquemin) 633.
Ricinusöl (Hager) 389.
Röhre, spectroelektrische (Delachanal u. Mermet) 337.
Röstgase der Pyrite (Scheurer-Kestner) 282.
Röstöfen, mechanische (Bode) 87.
Roheisen, Definition dess. 413.
Rohpetroleum, Raffination dess. (Ott) 704.
Rohrzucker, Inversion dess. (Fleury) 5. 341. — Umwandl. dess. im Rohzucker u. im Zuckerrohre (Müntz) 164. — Verwandl. dess. beim Erwärmen seiner wässrigen Lösungen (Lund) vermögen dess. (Tollens) 420. — Rotationsvermögen dess. (Calderon) 676. — Methoden zur Werthbestimmung dess. (Humphrey) 552. — techn. Analyse dess. (Riche u. Bardy) 633. 745.
Rosanilin (Fischer) 596. — (Zulkowsky) 629. — Verh. zu Dimethylanilin (Nietzki) 125. — Verh. geg. Ammoniak (Jacquemin) 181.
Rosaniline, isomere (Rosenstiehl) 246. 629. — methylirte, einige Metamorphosen derselben (Girard u. Willm) 325.
Roscoëlit (Blake) 712.
Rosenbalsam (Gohl) 111.
Rosolsäure (Graebe und Caro) 198. — (Liebermann u. Schwarzer) 565. — (Zulkowsky) 629.
Rotationsphänomen (Holtz) 209.
Rothgültigerz (vom Rath) 617.
Rothwein, Prüfung dess. (Böttger) 90. — Erkennung fremder Farbstoffe in dems. (Hilger) 619.
Rubidium, Atomgewicht dess. (Godeffroy) 435. — Silicowolframate dess. (Godeffroy) 754. — Verbindungen dess. (Godeffroy) 770.
Rückblick, chemischer (Kolbe) 161.
Rufigallussäure (Klobukowski) 741. — Reduction ders. zu Alizarin (Widmann) 116.
Saccharimetrische Bestimmungen, Einfluss gewisser Salze und des Kalkes auf dies. (Müntz) 553.
Saccharose, Umwandl. ders. in reducirenden Zucker bei der Raffinose (Girard) 650.
Säure, Theilung einer — zwischen mehreren Basen (Berthelot) 98.
Säureamide, Verh. geg. PCl_5 (Wallach u. Oppenheim) 722.
Säureanhydride, organische, Beziehungen ders. zu Säuren (Fittig u. Paul) 258.
Säurechloride, Reduction ders. zu Alkoholen (Djakonow) 754. — Verh. geg. zinkorgan. Verbindungen (Pawlow) 770.
Säureimidchloride, Reactionsfähigkeit derselben (Wallach u. Leo) 723.
Säuren, ciselirende Wirkung ders. auf verschiedene Metalle (Trève und Durassier) 754. — fette u. deren Chloride (Berthelot u. Louguinine) 113. — fette, Schmelzpunkte derselben (Hatcher) 371. — die der Fettreihe (Krafft u. Chappuis) 644. — mehrbasische, Synthese ders. aus Salicylsäure und Kohlensäure (Ost) 676. — organische, Synthese ders. mittels Chlorkohlenoxyd (Michler) 387. — wasserfreie, Entstehung ders. durch Einw. von Phosphorsäure auf die Hydrate (Gal u. Etard) 323.
Safrol (Arzruni) 567.
Salicylaldehyd, Bildung durch Einw. von Chloroform auf alkal. Phenollösung (Reimer u. Tiemann) 565.
Salicylsäure, Bildung aus Paraoxybenzoësäure (Kupferberg) 277. — Zur Beurtheilung ders. (Hempel) 147. — Zur Kenntniss ders. (Vogel) 354. — prakt. Verwendungen ders. (Kolbe) 158. — physiolog. Unters. ders. (Köhler) 326. — therapeut. Werth ders. (Feser und Friedberger) 358. — Einfl. ders. auf die normale

Temperatur des Menschen (Gedl) 509. — Schicksal ders. im thier. Organismus (Fleischer) 718. — gährungshemmende Wirkung ders. (Neubauer) 388. — als Desinfectionsmittel (Endemann) 389. — Verhinderung der alkal. Fällung von Kupferoxydhydrat durch dies. (Weith) 372. — als empfindl. Reagens auf Eisenoxydsalze (Vogel) 375. — Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564. — sublimirte (Biel) 566. — Prüfung ders. auf Reinheit (Kolbe) 665. — Löslichk. ders in wässrigen Flüssigkeiten (Kohlmann) 742. — Aethylderivate ders. (Göttig) 806.

Salicylsaures Natron, Zerlegbarkeit dess. (Binz) 439.

Salmiak, Constitution (Meyer u. Lecco) 276.

Salmiakgeist, Ammoniakgehalt dess. (Wachsmuth) 682.

Salpeter, Industrie in Südamerika (L'Olivier) 8.

Salpetersäure, Bildung derselben aus Ammoniak u. Luftsauerstoff (Schwarz) 4. — Bildung aus Stickoxyd (Bruylants) 178. — Fortschritte in deren Fabrication (Göbel) 424. — Condensation ders. (Bode) 9. — Reduction ders. (Acworth) 82. — (Béchamp) 663. — (Armstrong u. Acworth) 674. — Nachw. ders. im Trinkwasser (Vogel) 167. — Prüfung auf dies. (Storer) 713. — Bestimm. geringer Mengen ders. (Pellet) 762.

Salpetersäureäther (Berthelot) 317.

Salpetrige Säure, Bestimm. in Wasser (Nicholson) 72. — (Fresenius) 761. — trügerische Reaction auf dies. (Wittstein) 134.

Salpetrigsaure Salze, Nachweis ders. (Weselsky) 216.

Salz, Gewinnung dess. aus Soole (Bale) 80.

Salze, Constitution ders. in Lösung (Berthelot) 3. — Löslichkeitsbestimmung ders. (Lajoux) 97.

Salzlösungen, spec. Wärmen ders. (Marignac) 289. 673. — Flüssigkeitsreibung bei dens. (Sprung) 753.

Salzproduction in Preussen im J. 1875 688.

Salzsäure, Apparat zur Entwicklung ders. (Kämmerer) 817.

Samarskit (Dana) 279.

Sanguinarin (Masing) 326.

Sanidin (vom Rath) 617.

Santonsäureäther (Sestini) 660.

Sarkosinsäure, aus Schellack gewonnen (Hertz; Reichardt) 293.

Sauerstoff, Aufnahme dess. in den Lungen (v. Liebig) 118. — Gehalt dess. in reifenden Pflaumen (Mercadante) 199. — Verbrauch dess. vom Menschen (Speck) 357. — Entwicklung dess. aus grünen Pflanzen (Böhm) 616.

Sauerstoffhämoglobin, Bildung aus Kohlenoxydhämoglobin (Liman) 388.

Schafwolle, Bestimm. ders. in Garnen (Bayer) 791.

Schellack, stickstoffreiche Säure dess. (Hertz) 293. — Prüfung dess. (Hager) 736.

Schiessbaumwolle, Vorlesungsversuche mit ders. (Vogel) 210. — Zusammensetzung derselben (Champion u. Pellet) 739.

Schiesspulver, Theorie der Zersetzung dess. beim Feuern (Debus) 82. — Explosion dess. (Berthelot) 328.

Schillerstoff von Atropa Belladonna (Fassbender) 788.

Schimmelpilze (Sestini u. del Torre) 183.

Schlackenwolle (Kletzinsky) 136.

Schlagwettergase, Unschädlichmachung in Bergwerken (Günther) 729.

Schleimgährung (Pasteur) 664.

Schleimsäure, Derivate ders. (Fittig u. Heinzelmann) 709.

Schlickermilch, Verdaulichkeit ders. beim Schweine (Heiden) 809.

Schmelzpunkte, Bestimm. ders. (Carnelley) 625.

Schmiedeeisen, Definition dess. 418.

Schöllkraut, Alkaloidgehalt dess. (Masing) 326.

Schreibtinten, schwarze 128.

Schrötter, Ant., zur Erinnerung an dens. (Schneider) 161.

Schwefel, Extraction dess. (Sestini) 34. — Gewinnung aus Schwefelkies (Hofmann) 184. — Gewinnung dess. aus Gyps u. Glaubersalz bei der Glasfabrication (Schott) 634. — Gewinnung dess. beim Rösten der Pyrite (Perret) 656. — Gewinnung dess. im Oriente (Landerer) 669. — Bestimm. dess. in organ. Substanzen (Brügelmann) 56. 761. — Nachw. im Petroleum (Vohl) 176. — Nachw. dess. in organ. Verbindungen (Vohl) 603. — neue Sauerstoffverbindung dess. (Weber) 210. — Einw. dess. auf das Oidium des Weinstocks (Pollacci) 278. — Erstarrungspunkt dess. (Gernez) 499. — freier, Nachw. dess. (Rosenfeld; Fresenius) 790. — prismatischer und oktaedrischer (Gernez) 642.

Schwefelartige Substanzen, Verh. ders. im Thierkörper (Salkowski) 262. 809.

Schwefelbromid (Muir) 82.

Schwefelcyanammonium, Zersetzung dess. beim Erhitzen (Claus) 195.

Schwefeleisen, Einfach-, Darst. (Méhu) 705.

Schwefelkies, Benutzung zur Gewinnung des Schwefels (Hofmann) 184.

Schwefelkohlenstoff (Friedburg) 82. — Reinigung (Kern) 67. — Best. dess. im Leuchtgas (Harcourt) 134. — Verh. geg. Salpetersäure (Marquart; Friedburg) 210. 211. — Erhitzen dess. mit Wasser unter Druck (Schützenberger) 211. — Entzündung eines Gemenges dess. mit Sauerstoff (Rosenfeld) 339. — Verh. geg. $SbCl_5$ (Lössner) 564. — quantit. Bestimm. dess. (Grete) 603. — als Desinfectionsmittel (Schiff) 616. — als Conservirungs- und Desinfectionsmittel (Zöller) 616. — Bestimmung dess. in den alkalischen Sulphocarbonaten (Finot u. Bertrand) 823.

Schwefelkohlenwasserstoff, krystallisirter in einem Meteoreisen (Smith) 87.

Schwefelmilchsäure (Böttinger) 627.

Schwefelquecksilber, krystallisirtes (Méhu) 499.

Schwefelsäure, Concentration ders. (Scheurer-Kestner) 8. — (Bode) 473. — latente Schmelzwärme des Dihydrates ders. (Hammerle) 257 — Fabrication aus Pyriten (Girard u. Moria) 279. — Bildung ders. als Vorlesungsversuch (Gossart) 306. — Apparat zur Erklärung der

— Bilduug ders. in Keimpflanzen (Schulze) 679. — Bestimmung ders. in Trinkwässern (Rosenbladt) 312. — Bestimm. ders. durch titrirte Flüssigkeiten (Pellet) 761. — elektr. Leitungsvermögen ders. (Kohlrausch) 785.
Schwefelsäureäther (Mazurowska) 370.
Schwefelsäureanhydrid, Gewinnung desselben (Messel und Squire) 568. — (Weber) 769.
Schwefelsäurehydrat, neues (Weber) 769.
Schwefelsäurequellen auf dem Porjáer Büdösberge (Fleischer) 618.
Schwefelstrontium (Kern) 114.
Schwefelwasserstoff, Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514. — Apparat zur Entw. dess. (Winkler) 775.
Schwefelwasserstoffanilin, Verhalten geg. α-Dinitrochlorbenzol (Wilgerodt) 581.
Schweflige Säure, Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Schwerspath, Vorkommen desselben auf Mykone (Landerer) 509.
Sebacinsäureäther, die der fetten Alkohole (Neison) 68. 660.
Seide, Bleichen ders. (du Motay) 509. — Entschälen ders. (du Motay) 464.
Seife, Darstell. direct aus Kochsalz (Whitelaw) 135. — Verfälschung und Prüfung (Springmühl) 63.
Seifenfabrication (Tardani) 256.
Selen, Vorkomm. in Silbermünzen (Rössler) 243. — Gegenw. dess. im affinirten Silber (Debray) 499. — elektr. Leitungsfähigkeit dess. (Siemens) 433. 721. — Atomgew. dess. (Pettersson und Ekmann) 721. — Verbindungen desselben (v. Pieverling) 804.
Selenige Säure, Verh. gegen Wasserstoffsäuren (Ditte) 609.
Selenwasserstoff, Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Senföle, Verh. ders. gegen alkoholische Kalilösung (Schiff) 739.
Septicin (Hager) 355.
Serumalbumin (Heynsius) 807.
Signallichter, farbige u. mit starker Detonation abbrechende (Jacobsen) 303.
Silber, Affiniren dess. (Rössler) 717. — Bestimm. dess. in Bleibarren (Schweitzer) 776. — Extraction dess. mittels unterschwefligs. Kalkes (Brunton) 745. — Gewinnung dess. aus Cyansilberlösungen (v. Bibra) 595. — auf galvan. Wege erhaltenes (Kirmis) 467.) — Metallurgie dess. auf nassem Wege (Guyard) 232. 635. — thermochem. Unters. dess. (Thomsen) 338. — metallisches, Verh. gegen rothes Blutlaugensalz (Eder) 569.
Silbereisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Silbernegative, Umwandlung ders. (Eder) 569.
Silberoxyd, knallsaures, Bereitungsweise dess. (Böttger) 668.
Silberproduction in den Ver. Staaten im J. 1874 (Raymond) 480.
Silberquecksilberchlorojodür (Domeyko) 617.
Silberspiegel, Herstellung desselben auf Glas (Lenoir) 317.
Metallen (Boussingault) 307. — Unters. über dass. (Troost und Hautefeuille) 435. — Reactionen der Chlorüre dess. (Troost und Hautefeuille) 435.
Siliciumoxychlorüre, organ. Derivate derselben (Troost und Hautefeuille) 435.
Siliciumplatin (Guyard) 514.
Sismondin (Brezina) 502.
Soda, die bei Bildung ders. erforderliche Temperatur (Fischer) 810.
Sodafabrication, Analyse der Rückstände von ders. (Guyard) 184.
Sodaindustrie, französ. (Clapham) 685.
Solanidin (Husemann) 586.
Solanin (Husemann) 586.
Solanum sodomeum, krystallinisches Salz dess. (Missaghi) 198.
Sommerregenzeit Deutschlands (Hellmann) 753.
Sonnenblume, prakt. Versuche mit derselben (Wittstein) 357.
Sonnenspectrum, object. Darstellung desselben (Kessler) 418. — Photographie dess. (Vogel und Losse) 737.
Sonnenwärme, Benutzung ders. zu Heizeffecten (Güntner) 90. 657. — industrielle Verwendg. ders. (Mouchot) 176. 737. — Benutzung zum Betriebe von Maschinen (Mouchot) 591.
Sorbinsäure, Verhalten gegen Bromwasserstoffs. (Fittig) 227.
Sordidin (Paterno) 374.
Sparteïn, Darstellung (Kirchmann) 694.
Specifische Gewichte, die, fester Stoffe (Hermann) 338.
Spectren, Theorie ders. (Boisbaudran) 450.
Sperma, Untersuch. auf dass. (Hager) 45.
Spessartin (Pisani) 680.
Spiegeleisen, Entkohlen desselben durch Glühen (Raymond) 390.
Sprengmittel, neuere (Hess) 729.
Springquelle, artesische in Rank-Herlany (Zsigmondy) 789.
Spüljauchenrieselung zu Genne-Villiers (Müller) 631.
Stabeisen, Erzeugung aus phosphorhaltig. Roheisen (Thieblemont) 103.
Stärke, Bildung ders. in den Chlorophyllkörnern (Böhm) 109. 473. — Umwandl. ders. in Zucker (Bondonneau) 6. 103. (Dahlem) 118. — Umwandlung ders. durch Diastase (Petit) 83. — Verhalten gegen Malzextract (O'Sullivan) 564. — Modification derselben in den Pflanzen (Mercadante) 631. — Jodreaction derselben (Puchot) 649.
Stahl, Erzeugung aus phosphorhaltig. Roheisen (Thieblemont) 103. — Uebersicht der verschiedenen Methoden zur Bereitung desselben (Heeren) 504. — Härten dess. (Jarolimek) 333. (Dietlen) 713. — Definition desselben 413. (Greiner) 405. (Philippart) 705. — richtiger Begriff dess. (Akermann) 745.
Stahlstäbe, Magnetismus ders. (Fromme) 193.
Stalaktitenhöhle, neu aufgefund. (Landerer) 480.
Stangenphosphor, Arsengehalt dess. (Reichardt) 817.

Staphysagrin (Böhm und Serck) 807.
Stassfurtit, Verwendung zur Darstell. von Borsäure und Borax (Krause) 111.
Staurolit (Dana) 586.
Stearinsäure, Zersetzung derselben (Johnston) 51. 385.
Stearolsäure (Cloëz) 324.
Steinkohlen, chem. Beiträge zur Kenntniss ders. (Muck) 729.
Steinkohlengas, Zusammensetzg. (Dittmar) 803.
Steinkohlenlager, die, der Ver. Staaten Nordamerikas (Bell) 487.
Steinkohlentheer, Bearbeit. dess. auf Anthracen (Duprey) 94.
Steinkohlentheeröl, Trimethylbenzole desselben (Jacobsen) 277. — Oxydation dess. zu Metatoluylsäure (Brückner) 406.
Steinsalz, Elasticität desselben (Groth) 1. 231. — Elasticitätsconstanten ders. (Voigt) 193.
Steinsalzbergwerke in Ostindien (Warth) 745.
Stempeltinte (Cré) 272.
Sterne, Beschaffenheit ihres Lichtes nach der Spectralanalyse (Montigny) 369.
Stetefeldtofen (Stetefeldt) 360.
Stickgas, freies, Ausscheidung dess. bei Verwesung organischer Materie (Hüfner) 423.
Stickoxyd, Umwandlung dess. in Salpetersäure (Bruylants) 178. — Zersetzung durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Stickoxydul, Zersetz. durch elektr. Entladung (Berthelot) 514.
Stickstoff, Bestimmung dess. als Gas (Dupré) 296. — Bestimmung dess. in Albuminaten (Liebermann) 374. 456. — Bestimmung dess. im Harne (Washburne) 487. — Bestimmung dess. (Fairley) 552. — Apparat zur Bestimm. dess. (Zulkowsky) 726. — Bestimmung dess. im Boden etc. (Pellet) 727. — Bestimm. dess. in organ. Substanzen (Champion und Pellet) 744. — Oxyde dess. (Berthelot) 99. — Spectrum dess. (Salet) 177. 257. 513. — atmosphär., Absorption dess. durch Schimmel (Sestini u. del Torre) 38. — Fixation dess. im Boden (Truchot) 7. — Fixation desselben durch die Ackererde (Schlösing) 518. — freier, Absorption dess. durch organ. Substanzen (Berthelot) 451. 482. 690. — Absorption dess. durch Pflanzenbestandtheile unter dem Einflusse der Elektricität (Berthelot) 697.
Stilbenalkohole (Zincke und Forst) 694.
Stimmgabel, natürliche (Krönig) 257. — mit veränderl. Tone (König) 402.
Stimmgabelapparat, elektroskopischer (Ettinghausen) 49. — Verzögerung im Verlaufe der Inductionsströme mittels desselben (Ettinghausen) 753.
Stöchiometrische Betrachtung. (Netschaeff) 577.
Storax, Zur Pharmakognosie dess. (Möller) 568.
Stossmaschine (Sedlaczek) 65.
Stromintensitätsmessungen, Zurückführung ders. auf mechan. Maass (Kohlrausch) 433.
Strontium, Flüchtigk. dess. (Mallet) 674.
Strueverit (Brezina) 501.
Strychnin, Verh. gegen organ. Säuren (Wright und Beckett) 373.
Stutenmilch, neue Säure in ders. (Duval) 310.
Styracin (v. Miller) 310.
Styrax (van't Hoff) 773. — flüssiger, Gemengtheile dess. (v. Miller) 309.
Styrocamphen (van't Hoff) 182.
Styrol, Identität dess. mit Cinnamol (van't Hoff) 182. — Rotationsvermögen desselben (Berthelot) 324.
Succinimid, Derivate dess. (Menschutkin) 580.
Sulphäthylsäure, Verhalten im Thierkörper (Salkowski) 262.
Sulphate, Molecularvolumina ders. (Pettersson) 801.
Sulphatfabrication, Hargreave's Verfahr. (Lunge) 184. 390.
Sulphide, alkalische, Einwirk. ders. auf Nitroprusside 35.
Sulphine (Cahours) 51.
Sulphinverbindungen, organ. (Krüger) 754.
Sulphobenzid (Berthelot) 187.
Sulphocarbamide (Weith) 84.
Sulphocarbaminsäure (Henninger) 468. — Nomenclatur ders. (Henninger) 468.
Sulphocarbonate, Unterscheidung derjenigen mit MS von denen mit MS_2 (Mermet) 89.
Sulphocyansilicium (Miquel) 516.
Sulphocyanüre, die d. Säureradicale (Miquel) 37.
Sulphocyanverbindungen, Vorkommen im Harne (Munk) 822.
Sulphodicarbonsäuren (Welde) 612.
Sulphoharnstoff (Claus und König) 195. — Verbindungen dess. mit Metallsalzen (Maly) 245. — Derivate dess. (Claus und Rimbach) 260.
Sulphometabrombenzoësäure (Böttinger) 246.
Sulphonaphtalid (Clève) 372.
Sulphoparabrombenzoësäure (Böttinger) 246. 566. 740.
Sulphosäuren im Harne (Baumann) 184. — Einwirkung von PCl_5 auf deren Amide (Wallach und Huth) 406.
Sulphosalicylsäuren, isomere (Remsen) 197.
Sulphurylphenol (Biedermann) 131.
Sumpfgasgemenge, Grenzen d. Explosionsfähigkeit ders. (Coquillion) 738.
Superoxyde (Fairley) 594.
Superphosphat, Fabrication (Bode) 8. — Fabrication ders. zu Agriculturzwecken (Millot) 376.
Syenit von Biella (Cossa) 680.
Tabak, Beobachtungen üb. dens. (Durrwell) 63.
Tannenholz, Constitution dess. (Bente) 630.
Tannin, Bestimmung desselben (Barbieri) 200. (Carpene) 200. — Apparat zur Bestimm. dess. (Muntz) 375.
Tantal, Oxyfluoride dess. (Joly) 115. — Verbindungen dess. mit Stickstoff u. Kohlenstoff (Joly) 515.
Tartronaminsäure (Menschutkin) 627. 708.
Tartronsäure, neues Vorkommen ders. (Sadtler) 309.
Taurin, Salze dess. (Lang) 215. — Verbindung dess. mit Cyanamid (Engel) 69. — Verhalten im Thierkörper (Salkowski) 263.
Tauroglykocyamin (Engel) 69.
Taurokreatin (Engel) 69.
Taxin (Marmé) 166.
Tellur, Gewinnung dess. (Hauch) 568. — Einfluss der Temperatur auf dessen galvanisches

Leitungsvermögen (Exner) 322. — galvan. Leitungsvermögen desselben (Exner) 641. 785. Verbindungen desselben (Becker) 339.
Tellurige Säure, Verh. gegen Wasserstoffsäuren (Ditte) 642.
Tellursäure, Darstellung (Becker) 339.
Tellurwasserstoff, Darstellung (Becker) 339.
Tempelbrunnen, Analyse des in Sauerbrunn bei Rohitsch (Buchner) 789.
Temperatur (Clausius) 753. — Zunahme derselben mit der Erdtiefe (Boué) 77.
Terebenreihe, isomere Kohlenwasserstoffe derselben (Riban) 116.
Terebinsäure, Constitution derselben (Mielck) 373.
Terephtalaldehyd (Grimaux) 517.
Terpene, isomere (Beckett und Wright) 54. 325.
Terpentinöl, Nachw. in ätherischen Oelen 240. — Untersuchung über dasselbe (Meyer u. Spitzer) 613.
Terpin, Oxydationsproduct desselben (Hempel) 309.
Tetrachlorbenzol (Beilstein und Kurbatow) 452.
Tetramethylammoniumeisencyanür (Barth) 70. 580.
Tetranitrazoxybenzol (Fleischer) 579.
Tetraphenyläthan (Sagumeni) 294. (Städel) 517.
Tetraphenyläthylen (Städel) 517.
Thallium, isometrische Verhältnisse desselben (Thorpe) 466. 674.
Thalliumchlorat (Muir) 466. 674.
Thalliumdiacetat (Lescoeur) 35.
Thebain, Verhalten gegen organische Säuren (Wright und Becket) 373.
Thee, Verfälschung 47.
Theepflanzungen, die Indiens (Brown) 585.
Theïn, Bestimmung desselben im Thee (Markownikoff) 728.
Theobromin, äthylirtes (Philips). 774.
Thermalwasser, das von Pfäfers (Buchner) 455.
Thermochemische Bestimmungen (Maumené) 226.
Thermoelekricität (Kohlrausch) 209.
Thermometer, neues (Cripps) 82.
Thermometerscala, Celsius'sche (Poggendorff) 292.
Thermoregulator für Trockenkasten (Muencke) 129.
Theveresin, (Husemann) 586.
Thevetin (Husemann) 586.
Thiacetylmethyläther (Cahours) 52.
Thierzellen, osmotische Erscheinungen bei denselben (Struve) 536.
Thioanilin (Merz und Schmidt) 629.
Thiocarbaminsäure (Henninger) 468.
Thioprussiamsäuren (Claus und Seippel) 164.
Thiosulphocarbaminsäure (Henninger) 468.
Thon, Abfliessen desselben an eindringenden Körpern (v. Obermayer) 109.
Thonerde, schwefelsaure, volumetrische Gehaltsbestimmung (Merz) 151. — Ausfällung derselben durch essigsaures Natron (Jungk) 728.
Thonschiefer, ein zur Alaunfabrication geeigneter (Sobrero) 499.
Thymol, Verhalten gegen Chlorjod (Merz und Ruoff) 612.
Tinte, zum Zeichnen der Wäsche (v. Bell) 160.
Titan, Chlorverbindungen desselben (Friedel und Guérin) 4. 533. — Stickstoffverbindungen desselben (Friedel und Guérin) 114. 405. 533. — Verhalten desselben zu Eisen (Ackermann) 130.
Titaneisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Titanoxychlorid (Friedel und Guérin) 322.
Titansesquioxyd (Friedel und Guérin) 322.
Töne, Zusammenklang zweier (König) 241. — Photographie derselben (Stein) 721.
Tolubalsam, Bestandtheile (Busse) 581.
Toluol, Bromirung desselben (Gessner) 804. — Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure (Berthelot) 190.
Tolylphenyl (Carnelley) 53. 325.
Tolylphenylketone (Thörner) 422.
Tonhöhe, Veränderung derselben bei Bewegung eines tönenden Körpers (Vogel) 513.
Torfgas-Schweissöfen (Pütsch) 135.
Transversalschwingungen flüssiger Lamellen (Melde) 737.
Traubenzucker, spec. Drehungsvermögen desselben (Tollens) 420. 804. — Vorkommen desselben in den Rückständen käuflicher Alkohole (Salomon) 527. — Reaction von Kaliumkupfercarbonat auf denselben (Soldaini) 603. — Chemisch reiner, Darstellung (Neubauer) 516.
Triacetonamin, Rückverwandlung desselben in Diacetonamin (Heintz) 486.
Triamidoazobenzol (Ladenburg) 246.
Tribenzoylmelamin (Gerlich) 405.
Tribromphenol, Verhalten gegen Salpetersäure (Armstrong und Harrow) 84. 644.
Tribromsulphobenzolsäure (Limpricht) 452.
Tricarballylsäure (Claus und Beuttel) 243.
Tricarbonsäure (Böttinger) 102.
Trichloralcyanid (Cech) 580.
Trichloranilin (Beilstein und Kurbatow) 130.
Trichlorbuttersäure (Garzarolli-Thurnlak) 739.
Trichloressigsäure, Darstellung (Clermont) 69.
Trichlormilchs.-Trichloräthylidenäther (Wallach und Heymer) 420.
Tricrotonylen, Bestandtheil des Leuchtgases (Berthelot) 411.
Trimethylsulphinbromür (Cahours) 52.
Trinaphtylendiamin (Salzmann und Wichelhaus) 662.
Trinitrolbenzol (Hepp) 386.
Trinkwasser, Analysen desselben (Frankland) 296. 618. — (Frankland, Thudichum und Kingzett) 472. — das der Wasserleitung von Jungbunzlau (Stolba) 279. — das, Königsbergs (Beer) 789.
Trockensubstanz, Bestimmung derselben in organischen Flüssigkeiten (Magnier de la Source) 520.
Troilit (Smith) 21.
Türkischrothfärberei (Jenny) 88. 169. 264. — Einfluss der Säuren in derselben (Rosenstiehl) 172. — Geschichte und Theorie derselben (Chateau) 473.
Tuch, Carbonisiren desselben (Wiesner) 588.
Turmalinkrystalle mit eingeschlossenem Orthoklas (Williams) 502.

Tyrosin, Oxydation desselben (Drechsel) 179.
Ueberchlorsäure, Verhalten gegen Brom (Muir) 658.
Ueberchromsäure (Fairley) 578.
Uebersättigung, Theorie derselben (Coppet) 65.
Ueberschmelzung, Theorie derselb. (Coppet) 65.
Uhren, elektrische (Brunn) 354.
Ulmenrinde (Johansen) 725.
Ultramarin (Philipp) 611. — (Böttinger) 705. — Absorptionspectren verschiedener Sorten desselben (Wunder, Hoffmann) 370. — Fabrication desselben (Fürstenau) 264. — grünes, blaues und violettes (Dollfus und Goppelsröder) 473. — grünes (Lehmann) 754. — (Philipp) 818. — krystallisirtes (Fischer) 713.
Ultramarinkrystalle (Grünzweig und Hoffmann) 594.
Umlagerung, vermeintlicher Fall einer solchen in der fetten Reihe (Demole) 611.
Umlagerungen, Untersuchungen über dieselben (Meyer und Forster) 452.
Umwandlungen, moleculare (Post) 98.
Unterchlorige Säure, Gesetz der Addition derselben (Henry) 484.
Unterchlorsäure (Schacherl) 691.
Untersuchungen, physikalisch-chemische (Andrews) 531.
Uramidoisäthionsäure, Verhalten im Thierkörper (Salkowski) 263.
Uran, neues Oxyd desselben (Fairley) 130.
Uraneisencyanür (Wyrouboff) 691.
Uranoxyd, Verhalten gegen Magnesium (Kern) 579.
Uranrückstände, Aufarbeitung derselben (Gawalowski) 775.
Urantetraoxyd (Fairley) 594.
Ureometer, neue Form desselben (Blackley) 618.
Urethan, Verh. geg. Acetylchlorid (Kretzschmar) 233. — Verhalten gegen Benzoylchlorid (Kretzschmar) 235.
Urin, Gährung desselben (Bastian) 664.
Uroxansäure, Spaltung derselben (Medicus) 709.
Usninsäure (Paterno) 373.
Uvinsäure (Böttinger) 580.
Uvitinsäure (Böttinger) 580. — Derivate derselben (Böttinger) 613.
Uvitonsäure (Böttinger) 102.
Vacuum (Dewar) 625.
Valenz, die, der Elemente (Horstmann) 210. — Variabilität derselben (v. Janowski) 146.
Valenzbegriff, zur Kenntniss desselb. (Janowski) 545.
Valerylen, Verhalten gegen unterchlorige Säure (Haubst) 68.
Vanadin, Anwendung zur Erzeugung von Anilinschwarz (Guyard) 120. — (Witz) 650. — Zur Geschichte desselben (Guyard) 450. — Verbindungen desselben (Gerland) 595. — Vorkommen im Uranoxyd (Bolton) 809.
Vanadium, Verwendung desselben in der Photographie (Gibbon) 496.
Vanadiumeisencyanür (Wyrouboff) 691.
Vanille, Bestandtheile derselben (Tiemann und Haarmann) 741.
Vanillin, Bildung aus Eugenol (Tiemann, Erlenmeyer) 183.
Vanillinreihe, Verbindungen derselb. (Tiemann) 345.
Vanillinsäure, Bildung aus Eugenol (Tiemann) 183. — Abkömmlinge derselben (Tiemann und Matsmoto) 613.
Vanillinverbindungen, Constitution derselben (Tiemann und Mendelsohn) 740.
Varechsoda, Fabrication (Herland) 604.
Veilchenholz (Möller) 640.
Veratrin (Schmidt und Köppen) 663. — Reactionen desselben (Pape) 344. — Bestimmungen desselben (Masing) 776.
Veratrinsäure, Constitution derselben (Körner) 662.
Veratrol, Constitution desselben (Körner) 662.
Verbindungen, binäre, Bildung und Zersetzung derselben durch elektrische Entladungen (Berthelot) 513. — ungesättigte (Fittig) 227. — Statik chemischer (Schiff) 98.
Verbrennung, langsame, in porösen Körpern (Wanklyn) 602. — Einfluss des Druckes auf dieselbe (Cailletet) 65.
Verbrennungserscheinungen, Einfluss d. Druckes auf dieselben (Wartha) 641.
Verbrennungsofen für die Elementaranalyse (Muencke) 689.
Verbrennungspunkt (Mitscherlich) 690.
Verdampfung ohne Schmelzung (Meyer) 145. — überhitzter Flüssigkeiten (Gernez) 292.
Verdauungsvermögen der Schweine (Wolff, Funke und Dittmann) 696.
Verkobaltirung von Metallen (Böttger) 640. — durch Ansieden (Stolba) 701.
Vernickeln auf galvanischem Wege (Baker und Unvin) 256. — durch Ansieden (Stolba) 701.
Verstählen der zum Kunstdruck bestimmten Kupferplatten (Böttger) 684.
Verwandtschaftskraft, chemische (Kommrath) 737.
Vicin, Bestandtheil des Wickensamen (Ritthausen) 326.
Viridinsäure, färbende Eigenschaft derselben (Cech) 310. 788.
Vocallaute (Krönig) 257.
Vollendverfahren für Bronze- und Messingwaaren (Dietlen) 464.
Vorlesungsversuch: Zur Erklärung der Verdampfung ohne Schmelzung (Meyer) 145. — über die Umwandlung von Stickoxyd in Salpetersäure (Bruylants) 178. — Verbrennung von Diamanten (Blindow) 179. — mit Schiessbaumwolle (Vogel) 210. — Ueber Schwefelsäurebildung (Gossart) 306. — über absolutes Gewicht der Atome (Annaheim) 690.
Waaren, Verfälschung derselben 46.
Wachs, Untersuchung desselben 151. — künstliches (Pauvert, Moussay und Chauvin) 528.
Wärme, Ausnützung derselben bei Hüttenprocessen (Gruner) 264. — Entwicklung bei Lösung der Niederschläge und anderer schwer löslicher Körper (Thomsen) 210. — Fortpflanzung derselben in geschichteten Gesteinen (Jannettaz) 65.
Wärmeäquivalent, mechanisches, Bestimmungen desselben (Puluj) 257. 418. — mechanisches, Beziehungen desselben zu den Molecular-

gewichten (Klingel) 531. — (Bauer) 657. — (Thomsen) 753. — mechanisches, Anwendung desselben auf Molecularkräfte etc. (Weinberg) 193.
Wärmegleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft (Loschmidt) 161. 785.
Wärmeleitung (Kohlrausch) 209.
Wärmetheorie, mechanische, neuere Sätze derselben (Puschl) 161. 753. — zweiter Hauptsatz derselben (Szily) 161.
Wärmetönung, chemische, Einfluss der Temperatur auf dieselbe (Thomsen) 806.
Wässer, Analyse derselben (Wibel) 713. — mikroskopische Prüfung derselben (Helm) 681.
Warner, elektrischer gegen Erstickungsgefahr durch Kohlenoxydgas 81.
Waschflasche, neue (Drechsel) 545.
Wasser, Aufnahme desselben durch die Blätter (Böhm) 808. — quantitative Bestimmung desselben (Laspeyres) 296. — Bestimmung desselben mittels des Respirationsapparates (Stohmann) 665. — chemische Massenwirkung desselben (Ostwald) 273. — Entgypsung desselben durch oxalsauren Baryt (Anthon) 352. — Elektrolyse desselben durch oxydirbare Elektroden (Gladstone und Tribe) 545. — Zur Beurtheilung der Farbe dess. (Cameron) 696. — Nachziehen desselben durch verdunstende Flächen (Tollens) 801. — Weissenburger, Analyse (Stierlein) 759. — Zersetzung desselben durch Aluminium (Gladstone und Tribe) 100. — Zersetzung desselben durch Platin (Deville und Debray) 193.
Wasserdampf, Berechnung seines Gewichtes (Dibbits) 742.
Wasserdampfgehalt, Bestimmung desselben in der Atmosphäre (Subic) 353.
Wasserfläche, elektrische (Lippmann) 193.
Wasserglas, Verwendung desselben in der Textilindustrie (Grothe) 92.
Wasserglasanstriche (Wagner) 14.
Wasserheizung, Perkins'sche (Schinz) 153. 813.
Wasserleitungsanlagen in Danzig (Helm) 47.
Wasserleitungsröhren (Fischer) 313.
Wasserstoff, Entwicklung desselben bei der Vegetation von Schimmelpilzen (Missaghi) 198. — langsame Oxydation desselben mittels Platin (v. Meyer) 273. — Ausathmung freien — durch die Pflanzen (Pollacci) 278. — Entwicklung desselben durch Zink und Kupfervitriol (Meyer) 435. — Absorption desselben durch organische Substanzen (Berthelot) 482. 690. — Occlusion desselben in Kupfer mit Rücksicht auf die Elementaranalyse (Thudichum) 552. — Entwicklung desselben bei der Vegetation (Polacci) 774. — reducirende Wirkung desselben (Leeds) 803.
Wasserstoffentwicklungsapparate, Sicherheitsvorrichtung (Rosenfeld) 769.
Wasserstoffgas, Wärmeleitungsvermögen desselben (Buff) 513.
Wasserstoffsuperoxyd, Thermische Bildung (Berthelot) 99. — Vorkommen im Pflanzensafte (Bellucci) 198.
Wasserstrahlpumpe zum Aussaugen von Luft (Fischer) 561.
Wasserversorgung grosser Städte (Wibel) 713.
Weber'sches Gesetz (Zöllner) 609.
Weidenrinde (Johansen) 725.
Weihrauch (Groves und Stenhouse) 54.
Weihrauchharz (Stenhouse und Groves) 325.
Wein, Erkennung mit Traubenzucker gallisirten — (Wartha) 120. — Analysen verschiedener Sorten (Cerletti) 313. — Schönen desselben (v. Babo) 639. — künstliche Färbung desselben (Gautier) 487. 603. — Methoden zur Bestimmung fremder Farbstoffe in demselben (Balard, Pasteur und Wurtz) 808. — weisse, Prüfung auf Güte und Verfälschung (Wittstein) 445.
Weinsäure, zur Chemie derselben (Waringtoo) 69. 354. — trockne Destillation derselben (Böttinger) 534. — Entdeckung derselben in Citronensäure (Allen) 713. — Chloralid derselben (Wallach und Hansen) 722. — elektrisches Leitungsvermögen derselben (Kohlrausch) 785.
Weinstein (Waringtoo) 354.
Werthigkeit, als Princip der Classification (Bourgoin) 440. — (Le Bel) 593.
Wintergreenöl, Verfälschung desselben 80.
Wismuth, Verbindungen desselben (Muir) 130. 467. 692. — neue Salze desselben (Carnot) 658. — volumetrische Bestimmung (Muir) 359. 619. — Bestimmung desselben durch chromsaures Kali (Pellet) 762. — Anwendung bei der Bleiweissfabrication (Endemann) 745. — Reinigung desselben (Smith) 818.
Wismutheisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Wismuthmercaptid (Claesson) 214.
Wismuthsilbererz, Analyse (Hilger u. Mutschler) 759.
Wismuthtrichlorid, Zersetzung (Mc. Ivor) 67.
Wolfram, Reactionen desselben (Mallet) 807.
Wolframeisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Wolframsäure, Einw. organischer Säuren auf deren Alkalisalze (Lefort) 483.
Wolle, Reinigung derselben von vegetabilischen Stoffen (Lisc) 111. — Carbonisiren derselben (Wiesner) 588.
Xanthophyll (Sachsse) 599.
Xanthopurpurin (Plath) 710.
Xeronsäure (Fittig und Paul) 258.
Xeronsäureanhydrid (Fittig) 706.
Xylenol, Bildung aus Metaxylol (Lako) 693.
Xylidine (Hofmann) 758.
Xylol, Sulphosäuren desselben (Gundelach) 438. — zweiatomiges Phenol desselb. (Gundelach) 693.
Yttriumeisencyanür (Wyrouboff) 691.
Zeichen der Zeit (Kolbe) 737.
Zeiträume, kleine, Apparat zur Messung derselben (Gieseler) 497.
Zellen, lebende, Abschluss derselben gegen äussere Einwirkungen (Böhm) 808.
Zeorin (Paterno) 374.
Zersetzungsgefäss zum Knop'schen Azotometer (Soxhlet) 665.
Zimmerthermometer (Steinhauser) 689.
Zimmthydroxamsäure (Rostoski) 19.

Zimmtsäure, Darstellung (Perkin) 54. — Verhalten gegen HJ und HBr (Fittig) 706.
Zimmtsäurephenylallylester (v. Miller) 310.
Zimmtsäurephenylpropylester (v. Miller) 310.
Zincum phosphoratum (Hager) 585.
Zink, krystallisirte Phosphate und Arseniate desselben (Friedel und Sarasin) 611. — quant. Bestimmung auf elektrolyt. Wege (Wrightson) 790.
Zinkeisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Zinkenit, Analyse (Hilger und Sendtner) 759.
Zinkerze (Laur) 568.
Zinkhütten (Laur) 87.
Zinkindustrie (Laur) 87. — (Thum) 360.
Zinkisopropyl (Gladstone) 98.
Zinkmercaptid (Claesson) 214.
Zinkofen, amerik. mit Gasfeuerung (Mathissen und Hegeler) 23.
Zinkoxyd, krystallisirtes aus einem Hohhofen (Cowper) 87.
Zinkprobe, Schaffner'sche (Thum) 588.
Zinkvitriol, Reinigung desselben (Stolba) 700.
Zinkwasserstoff (Leeds) 803.
Zinn, Verbindung mit Platin und Sauerstoff (Delachanal und Mermet) 51. — Prüfung desselben auf Blei (Pürkhauer) 168. — Krystallisation desselben aus dem Glase (Ebell) 424. — Wiedergewinnung von Eisenblechabschnitzeln (Larocque) 591. — krystallin. Gefüge desselben auf Weissblechtafeln (Böttger) 639.
Zinnbleilegirungen in Haushalt und Verkehr (Knapp) 587.
Zinneisencyanüre (Wyrouboff) 691.
Zinnfolie, bleihaltige 384.
Zinnmercaptid (Claesson) 214.
Zirkonerde (Hornberger) 435.
Zündhölzchenfabrication in Griechenland (Landerer) 592.
Zündholzmischungen (Schwarz) 191.
Zucker, Bildung desselben aus Stärke (Bondonneau) 6. 103. — Bildung desselben in der Zuckerrübe (Duchartre) 38. — Bildung desselben im thierischen Organismus (Bernard) 230. 648. — Bildung aus stärkemehlhaltigen Substanzen (Griessmayer) 386. — thermische Erscheinungen bei der Inversion desselben (Fleury) 113. — Einfluss der Mineralsalze auf dessen Krystallisation (Lagrange) 135. — reducirender in den käuflichen Zuckersorten (Girard und Laborde) 164. — Gehalt desselb. in reifendem Pflaumen (Mercadante) 199. — Abnahme desselb. in den Runkelrüben während der zweiten Wachsthumsperiode (Corenwinder) 216. — quantitative Bestimmung desselben (Sachsse) 520. — Krystallisation desselben (Flourens) 666. — Antheil desselben bei der Cellulosebildung in den Pflanzen (Durin) 679.
Zuckerbildung, Theorie derselben in den Gewächsen (Bernard) 118.
Zuckerharnruhr, zur Chemie derselben (Kingzett) 552.
Zuckerrübe, Einfluss des Düngers auf die Entwicklung derselben (Joulie) 199.
Zuckerrüben, Untersuchungen über dieselben (Fremy und Déhérain) 407. — Cultur derselben (Fremy und Déhérain) 601.
Zuckersaft, neue Apparate zur Extraction desselben (Mignon und Rouard) 713.
Zuckersäfte, Conservirung ders. durch Carbolsäure (Hulva) 24. — Reinigung und Extraction derselben (Tannevean) 591. — Reinigung und Entfärbung derselben (Riffard) 592.

Autoren-Register.

Abeles, M., Verbreitung des Glykogens im thier. Organismus 230. — Physiol. Zuckergehalt des Blutes 489.
Abeljanz, H., Benzolkalium 197.
Abich, H., Paraffin enthaltende Mineralstoffe auf Apcheron 632.
Achard, A., Differentialmanometer mit zwei Flüssigk. 65.
Ackroyd, W., Metachromismus 385. 689.
Acworth, J. J., Wirkung der Salpetersäure auf Kupfer, Quecksilber etc. 82.
— s. H. E. Armstrong.
Adams, W. G., Polariskop 337.
Adlung, M., Reisstärkefabrication 860.
Ador, E., s. Rilliet.
Akermann, R., Verh. des Titans zu Eisen 130. — richtiger Begriff von Stahl 745. — Verh. von oxydirtem u. metallischem Eisen zu Kohlenoxyd, Wasserstoff u. Wasser 770.
Alexandrowich, s. Gautier.
Alexejeff, W., Löslichk. von Amylalkohol, Butylalkohol u. Essigäther in Wasser 786.
Allen, Entdeckung von Weinsäure in Citronensäure 713.
Almén, Verfälschung von Hopfen mit Absynthin 271. 286.
Amato, D., Reactionen d. Chlorals 213. — Einw. von Chloral u. Chloralhydrat auf Anilin 246.
Amenc, Ckiandi, Fabre u. Milius, Fabrication von Aluminiumsulphat etc. aus Hohofenschlacken 591.
Andrews, J., Veränderungen des Flusswassers 87. — Methoden physikal.-chemischer Untersuchungen 531.
Annaheim, J., Dibrom- u. Dijoddinitroxysulphobenzid 516. — neuer Kresolfarbstoff 534. — absolutes Gewicht der Atome 690. — Krystallgestalt, spec. Gew. u. Molecularvolumen des Oxysulphobenzids 709.
Anschütz, R., u. G. Schulz, neue Bildung des Azobenzols 773. — Zersetzungsproducte des Phenanthrenchinons 773. — Nitrophenanthrenchinon 787.
Anthon, F., Entgypsung des Wassers 352. — Bestimmung des Glaubersalzes in damit verfälschtem Bittersalze 552.
Antolik, K., verbesserter Giftheber 641.
Armsby, H. P., Einw. von Schwefelsäure auf phosphors. Kalk 403.
Armstrong, H. E., Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen 547.
— u. Acworth, Reduction der Salpetersäure 674.
— u. Gaskell, Metaxylenol 565.
— u. G. Harrow, Einw. des schwefligs. Kaliums auf die Haloidderivate des Phenols 84. 644. — Einw. von Salpeters. auf Tribromphenol 84. 644.
Arzberger, Präcisionswaage 292.
Arzruni, A., Safrol 567. — oktaedr. Borax 603.
Atterberg, A., Ferrocyanverbindungen 35. 803. — Berylliverbindungen 35. — Einw. von Chlor auf Nitronaphtalin 342. 596. — Einw. von PCl_5 auf Nitroverbindungen des Naphtalins 710.
Auerbach, G., Alizarin aus Anthracensulphosäure 54.
Augustin, W., u. Jul. Post, Einfl. von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandthl. bei dem Eintritte neuer Gruppen 68.
Austen, P. T., Dinitroparadibrombenzole 516. 595. — aromat. Nitroverbindungen 723.
Babcock, Arsenjodid 818.
Babo, A. v., Schönen des Weines 639. 669.
Bach, O., Verunreinigungen der Leipziger Wässer 616.
Baerle, van, u. Sponnagel, Anwendung von Wasserglas zum Anstrich 128. 141.
Baeyer, Ad., Phtalin u. Phtalideïn des Phenols 740. — Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen 787.
Bahlmann, A., Orthobromsulphobenzolsäure 486.
Baker, W., u. J. Unvin, Vernickeln auf galvan. Wege 256.
Balard, Pasteur u. Wurtz, Methoden zur Bestimmung fremder Farbstoffe im Weine 808.
Balbiano, L., Einw. von Natriumhydrat auf Gährungsamylalkohol 786.
Bale, F., Salzgewinnung aus Soole 80.
Bamberger, H. v., Darst. von lösl. Quecksilberalbuminat 774.
Bandrowski, E., Condensationsproduct des

valeriansauren und capronsauren Guanidins 259.
Barbier, Ph., Fluoren u. die pyrogenen Kohlenwasserstoffe 437.
Barbieri, J., Best. des Tannins 200. — Azonitroäthylpara- u. -orthotolyl 341.
Barral, J. A., die Wässer Südfrankreichs 518.
Barth, L., Tetramethylammoniumeisencyanür 70. 580. — ätherartiges Derivat des Resorcins 354.
— u. C. Senhofer, Einw. rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulphosäure 101. 676. — Phenolmetasulphosäure u. Dibenzamid 500. 613. 629.
— M., Einw. des Broms auf Natriumäthylat 803.
Bartley, E. H., Best. des Antimons im Lettermetall 39.
Bastian, H. Ch., Einfl. physikalisch-chemischer Kräfte auf die Gährungserscheinungen 664. — Gährung des Urins 664.
Battandier, Zersetzung der Jodkaliumlösung durch das Licht 705.
Battistini, A., s. A. Moriggia.
Bauer, R. L., Beziehungen zwischen dem mechan. Wärmeäquivalente u. den Moleculargewichten 657.
Baumann, E., Sulphosäuren im Harn 184. — Brenzkatechin im Harn 358. — α-Kresylschwefelsäure 742.
Bayer, F., F. Weskott u. A. Siller, Anthrachinon u. Alizarin 208.
— K. J., Bestimm. von Schafwolle oder Baumwolle in Garnen 791.
Béchamp, A, Mikrozymen der gekeimten Gerste und der süssen Mandeln als Erzeuger der Diastase und Synaptase 663. — Gährung des Harns 663.
Becker, Fr., Tellurverbindungen 339.
— G. Fr., Production von Edelmetallen in den Ver. Staaten Nordamerikas 112.
— F., s. F. Krafft.
Beckerhinn, C., Nitroglycerin 228. 675. 771.
Beckett, G. H., s. Wright.
— u. C. R. A. Wright, Alkaloide des Aconits 54. — isomere Terpene 54. 325. — Narcotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin 131. 149. 388. 647.
Beckurts, H., Metamidosulphobenzolsäure und Bromsulphobenzolsäure 486.
— s. H. Limpricht.
Becquerel, Affinitäten bei der Wechselwirkung zweier Lösungen 2. — chem. Wirkungen des Inductionsfunkens 177. — Metallreductionen in capillaren Räumen 177. — magnetische Polarisationsdrehung 177.
Bedoin, antisept. Eigenschaften des Borax 472.
Bedson, P. P., Verb. von Aether mit wasserfreien Metallchloriden 69. 324. 660.
Beer, M., Trinkwässer Königsbergs 789.
Beetz, W., Volta'sche Polarisation des Aluminiums 49. — Anomale Angaben des Goldblatt-Elektroskopes 513. — elektr. Leitungsvermögen des Braunsteins u. der Kohle 657.
Behnisch, Imprägniren von Holz 570.
Behrend, P., Einw. von Sulphurylchlorid auf Alkohole 770.
Beilstein, F., Dichlorbenzoësäure 325.
— u. A. Kurbatow, Chlor auf Acetanilid 116. — Di- u. Trichloranilin 130. — Tetrachlorbenzol 452. — Chlornitranilin 501. — Substitution im Benzol 709.
Belani, Ed., Unters. über die Brennbarkeit der Hohofengase 729.
Bell, Ch. A., Aethylderivate des Pyrrols 615.
— J. L., Anwendung von gebranntem Kalk als Zuschlag beim Hohofenbetriebe 23. — Verwerthung der Gichtgase bei Eisenhohöfen 160. — Steinkohlenlager, Eisenhütten und Eisengruben Nordamerikas 487.
— v., Tyrische Purpurtinte zum Zeichnen der Wäsche 160.
Bellati, M., s. A. Naccari.
Belli, L., s. E. Erlenmeyer.
Bellucci, G., Wasserstoffsuperoxyd im Pflanzensafte 198. — Bildung von Ozon bei Verstäubung von Wasser 626.
Bender, C., constructive Bestimm. von Bild- und Gegenstandsweiten bei sphärischen Linsen 385.
Benedikt, R., Mono- u. Diäthylpyrogallol 228.
— s. P. Weselsky
Benrath, H. C., Zusammensetzung des Pressglases 23.
Bente, F., Constitution des Tannen- u. Pappelholzes 630. — Darst. der Lävulinsäure u. üb. Caragheensucker 709.
Benzinger, E., s. A. Michaelis.
Berg, F. W., die kleinste Ablenkung im Prisma 657.
Berglund, Em., Imidosulphonsäure 276.
Bernard, Cl., Theorie der Zuckerbildung in den Gewächsen 118. — Bildung des Zuckers im thier. Organismus 230. 648.
Bernbeck, C., Prüfung der Butter 77.
Bernthsen, Aug., Amidine einbasischer organ. Säuren 406.
Bert, P., Einfl. comprimirter Luft auf die Gährung 374.
Berthelot, thermochem. Unters. über die Constitution der Salze in Lösung 3. — Bildung des Zuckers in der Zuckerrübe 38. — Oxydation organ. Substanzen durch übermangans. Kali 68. — Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper 73. — Probleme der Molecularmechanik 98. — Theilung einer Säure zwischen mehreren Basen 98. — Barium- und Wasserstoffsuperoxyd 99. — Oxyde des Stickstoffs 99. — Behutsame Oxydation von Kohlenwasserstoffen 113. — Carbonyle 113. — Acetylen 136. — über den Aldehyd 170. — Verbindung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoffsäuren u. Halogenen 185. — Einw. rauchender Schwefels. auf die Kohlenwasserstoffe 187. — Einw. des Schwefelsäuremonhydrates auf die Alkohole 202. — Bildung der Alkohole u. Aetherification 297. — Bildung der Aether 313. — Rotationsvermögen des Styrols 324. — Explosion des Schiesspulvers 328. — pyrogene Zersetzung des salpeters. Ammoniaks 403. — pyrogene Kohlenwasserstoffe und Zusammensetzg. d. Leuchtgases 409. — unterschweffigs.

Atomen bestehenden Materie 426. — Existenz einer einatomigen Materie 513. — thermische Bildung des Ozons 450. — Absorption von freiem Stickstoff durch organ. Substanzen 451. 482. 690. — Bildung und Zersetzung binärer Verbindungen durch elektrische Entladungen 513. — therm. Bildung der beiden isomeren Propylaldehyde 571. — therm. Unters. über die hydroschweflige Säure 572. — therm. Bildung des Hydroxylamins oder Oxyammoniaks 620. — Absorption des freien Stickstoffs durch die näheren Bestandtheile der Pflanzen unter dem Einflusse der atmosphär. Elektricität 697. — Theorie der Gährung 648. — Umwandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in gesättigte der Methanreihe 740.

— u. Louguinine, thermische Untersuchungen über die Citronensäure 9. — therm. Unters. über die Phosphorsäure 25. — Constitution der Phosphate 41. — fette Säuren und deren Chloride 113.

Berthold, G., Princip der Erhaltung der Kraft 103. — zur Geschichte des Radiometers 609. — Zur Geschichte der Fluorescenz 641.

Bertrand, A., Darst. gasförmiger Bromwasserstoffsäure 163.

— s. E. Finot.

— E., Friedelit, ein neues Mineral aus den Pyrenäen 586.

Bethke, G., u. F. Lürmann, latente Vergasungswärme des Kohlenstoffes 369.

Beuttel, s. Ad. Claus.

Bezold, W. v., Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben 498. — Methode d. Farbenmischung 641.

Bibra, E. v., Gewinnung des Silbers aus Cyansilberlösungen 595.

Biedermann, R., Gaultherylen 102. — Oxymercaptane 130.

Biel, J., sublimirte Salicylsäure 566.

Bielohoubek, A., Darst. von Methylpropylcarbinol 533. — Einw. von Chlor auf Propylen 533.

— s. O. Völker.

Billinger, O., Opium 568.

Binschedler u. Busch, Eosin 592.

Binz, Zerlegbarkeit des salicyls. Natrons 439.

Bischof, C., plastisches Dinas-Krystall 702.

Bizio, G., reducirende Wirkung des Leims 788.

Blackley, H. G., Neue Form des Ureometers 618.

Blake, W. P., gediegenes Kupfer am Lake Superior 667.

— J., u. F. A. Genth, Roscoëlit 712.

Blanshard, C. F., Stellung und Charakter des Quecksilbers u. Kupfers 145.

Blindow, R., Verbrennung des Diamanten als Vorlesungsversuch 179.

Bock, O., continuirl. Ofen zum Trocknen von Ziegelsteinen etc. 713.

Bode, Fr., Fabrication von Superphosphat 8. — Salpetersäurecondensation 9. — mechanische Röstöfen 87. — Concentration der Schwefelsäure in Platinschalen 473. — neue Form der alten Platinkessel 713.

der isomeren Dinitrobenzole 500. — Glaukophan, Datolith 603.

— L., Krystallform u. Circularpolarisation des kohlens. Guanidins, des schwefels. u. milchs. Guanidins 195.

Böhm, J., Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern 109. 473. — vegetabil. Nährwerth der Kalksalze 250. 265. 488. — Entwicklung von Sauerstoff aus grünen Pflanzen 616. — Aufnahme von Wasser und Kalksalzen durch die Blätter 808. — Absorption von Kohlens. durch vegetabilische Zellwand 808. — aufsteigender Saftstrom und Abschluss lebender Zellen gegen äussere Einwirkungen 808.

— u. Serck, Alkaloide der Stephanskörner 807.

— R., u. F. A. Hoffmann, Verbrauch d. Kohlehydrate im thier. Organismus 567.

Börnstein, E., Darst. des Aethylenglykols 452. 595.

Böttger, R., Prüfung des Rothweines 90. — Nachweis von Blut in Flüssigkeiten, Geweben etc. 383. — Versuche mit dem Crookes'schen Radiometer 561. — Hervorrufung d. krystallin. Gefüges von Zinn auf Weissblechtafeln 639. — Ueberziehen von Metallen mit einer Kobaltschicht 640. — Darst. des Nitroglycerins und des knalls. Silberoxyds als Vorlesungsvers. 668. — Verstählen der zum Kunstdruck benutzten Kupferplatten 684.

Böttinger, C., Zersetzung des brenztraubens. Bariums 69. — Tricarbons. 102. — Uvitons. 102. — Dioxybenzoësäure 246. — Sulphopara- u. Sulphometabrombenzoës. 246. — Schwefelverbindungen der Brenztraubensäure 386. — trockene Destillation der Weinsäure 534. — Brenztraubensäure 564. — Sulphoparabrombenzoësäure 566. — Condensationen der Brenztraubensäure 580. — Uvitinsäurederivate 618. — Schwefelmilchsäure 627. — Einw. von Zink auf Brenztraubensäure 627. — Ultramarin 705. — Sulphoparabrombenzoësäure 740.

— s. Th. Cöllen.

Bogdanoff, Antimons. auf Azobenzol 820.

Bogusky, S., Geschwindigkeit chemischer Reactionen 785.

— s. V. Hemilian.

Boillot, A., Einw. des Ozons auf thier. Substanzen 54. — dunkle elektr. Entladgn. 817.

Boisbaudran, Lecoq de, Spectrum des Galliums 194. — Theorie der Spectren 450. — neue Unters. über Gallium 451. — Vorkommen u. Gewinnung des Galliums 452. — Einw. von Zink auf Kobaltlösungen 466. — Gashähne aus Glas u. Kork 673. — Extraction des Galliums 705. — chem. Reactionen des Galliums 721.

Bolton, C., Vork. von Vanadin im Uranoxyde 809.

Boltzmann, L., Theorie der elastischen Nachwirkung 369. — Wärmeleitung der Gase 369. 545. — Wärmegleichgewicht von Gasen 545.

Bondonneau, L., Umwandlung der Stärke in Zucker 6. 103.

Bong, G., neue Classe von Doppelcyaniden 35. — Purpurfarbstoff erhalten durch Einw. alkal. Sulphide auf Nitroprusside 35. — oxydirende Eigenschaften der Ferrocyanide 35. — Anw. des Ferrocyankaliums in der Analyse 40.
Borbély, L., Puddeln nach Pernot 184.
Bornhardt, A., quant. Bestimmung des Eiweisses im Harn 604.
Borodin, A., quantit. Harnstoffbestimmung 568.
Boschau, C., Verfahren um Gegenständen von Gyps etc. das Ansehen von Marmor zu geben 288.
Boué, A., Temperaturzunahme mit der Tiefe der Erde etc. 77.
Bouilhet, H., s. P. Christofle.
Bourgoin, E., Unters. über die Bernsteinsäurereihe 386. — Werthigkeit als Princip der Classification 440. — Atomentheorie 785.
Boussingault, Bildg. des Zuckers in der Zuckerrübe 38. — Best. der Nitrate u. d. Ammoniaks im Wasser der Seine 279. — Verbindung des Siliciums mit Platin u. anderen Metallen 307. 626. — Einfl. der Ackererde bei der Nitrification der stickstoffhalt. Subst. im Dünger 348. 552. — Verlust an Zucker beim Zuckern des Mostes 568. — Vegetationsversuche mit Mais 601. 696.
Brandenburg, R, s H. Brunner.
Braun, O., Apparat zur Abscheidung aller Körper aus Gasen u. Dämpfen 687.
Bremer, W., optisch wirksame Aepfelsäuren 69. — G. J. W., u. J. H. van't Hoff, Bernsteinsäure aus activer Weinsäure 243.
Brezina, A., Strueverit 501.
Brimmer, C., chem. Bestandtheile der Angelicawurzel 183. 423.
Briosi, G., s. E. Paterno.
Brown, Theepflanzungen Indiens 585.
Brücke, E., Quellen des Ammoniaks im destill. Wasser 99.
Brückner, Al., Dinitroparatoluyls. aus Paratoluylsäure 148. — Oxydation des Isoxylols zu Metatoluylsäure 406. — Monobromparatoluylsäure 406.
Brügelmann, G., Best. von Chlor, Phosphor u. Schwefel in organ. Substanzen 56. 761.
Brühl, J. W., substituirte Amidosäuren 195. — Dampfdichtebestimmungen 753.
Brüning, s. Meister.
Brugnateli u. Zenoni, Alkaloid aus dem verschimmelten Maismehl 788.
Brunn, J., elektrische Uhren 354.
Brunner, H., u. R. Brandenburg, Bernsteinsäure in unreifen Trauben 612.
Brunton, D. W., Silberextraction mittels unterschwefligs. Kalkes 745.
Brush, G. J., Zusammenstzg. d. Durangits 586.
Bruylants, G., Umwandlung von Stickoxyd in Salpeters. 178. — Pimarsäure 680.
Buchheim, R., pharmakolog. Gruppe des Piperins 648. — Kosin 680. — wirksamer Bestandtheil des Mutterkorns 680.
Buchner, L. A., Thermalwasser von Pfäfers in der Schweiz 455.
— M., Analyse des Tempelbrunnens in Sauerbrunn bei Rohitsch 789.
Buchner, O., Galvanometer zur Prüfung von Blitzableitern 689.
Budde, E., Verh. der Elektricität in Elektrolyten 209.
Bücking, R., Paraoxybenzaldehyd 452.
Bühring, H., didymfreies Cer 292.
Buff, H., Fähigkeit der Luft u. des Wasserstoffs, Wärme zu leiten und Strahlen durchzulassen 513.
Bunge, N, Elektrolyse der wässrigen Lösungen der Oxalsäuresalze 195. — Amylenhydrat 819.
Burg, O., Braunkohlentheer 741.
Burgerstein, Alfr., Beziehungen der Nährstoffe zur Transspiration der Pflanzen 374.
Buri, E., zur Kenntniss des Elemi 438.
Burkart, Cotorinde u. Cotoin 789.
Busch, s. Binschedler.
Busse, E., Bestandtheile des Tolubalsams 581.
Buttlerow, A, Milchsaft von Cynanchum acutum 132. 342. 549. — Verwandlg. einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die entsprechenden Alkohole 147. 328. 501. — Pseudobutylen u. Isobutylen 179.
Cahours, A., Sulphine 51.
— u. E. Demarçay, Einw. von Oxalsäure auf einatomige Alkohole 714.
Cailletet, L., Einfl. des Druckes auf die Verbrennung 65. — Aschenbestandtheile der Pilze 486.
Calderon, L., die verschiedenen Rotationsvermögen des Rohrzuckers je nach der angewandt. Beobachtungsmethode 676.
Cameron, C. A., jodsaures Quecksilberoxyd 674. — Beurtheilung der Farbe des Wassers 696.
Carnelley, T., Tolylphenyl 53. 325. — Bestimmung hoher Schmelzpunkte 625. — Best. kleiner Mengen Kupfer 150. — Einw. von Wasser und einiger Salzlösungen auf Kupfer 564. 706.
Carnot, A., neue Wismuthsalze u. deren Anw. zum Nachw. des Kalis 658. — qualitative u. quantitat. Bestimm. des Kalis 681.
Caro, H., s. C. Graebe.
Carpene, A., Best. des Tannins 200.
Carvalho, de; Thenard, P., Ozonisiren von Luft in Wohnzimmern 199.
Caspari, P., Natur der Säure in den Auflösungen der bleichenden Chlorverbindungen 257.
Cazaban, Gelb zum Färben der Butter etc. 480.
Cazeneuve, P., Metallisation organ. Substanzen 568.
Cech, C. O., färbende Eigensch. der Viridinsäure 310. 788. — Amide des Chlorals 341. — Trichloralcyanid 580. — Gährungserscheinungen in Flüssigk. mit Gerbsäure 631. — Chloralcyanidcyanat 772. 787.
Cerletti, B., Analyse verschiedener Weinsorten 313.
Chamberland, Ch., s. J. Joubert.
Champion, L., u. H. Pellet, explosive Körper und Wirkung des Zünders auf comprimirte Schiessbaumwolle 8. — Zersetzung explosiver Körper 33. — Zersetzung des Jod- u. Chlorstickstoffs 35. — Nitrostearinsäure 37. — Nitrocitronensäure 37. — Fehling'sche Flüssigkeit 39. — Sulphide u. Phosphide des Kupfers

den Pflanzen u. Thieren 696. — Zusammensetzung der Schiessbaumwolle 739. — Bestimmung des Stickstoffs in organ. Substanzen 744.
Chappuis, P., s. F. Krafft.
Chateau, Th., Geschichte u. Theorie der Türkischrothfärberei 478.
Chatin, Ad., Fehlerquellen bei der Prüfung auf sehr geringe Mengen Jod 173.
Chevreul, E., Capillaraffinität 737.
Chiappe, P., u. O. Malesci, Reduction von Kaliumjodat zu Jodür 626.
Chittenden, R. H., Oxydationsproduct des Glykogens mit Brom, Silberoxyd u. Wasser 692.
Christiani, A., irreciproke Leitung elektrischer Ströme 498.
Christofle, P., u. H. Bouilhet, Nickelmetall aus den Nickelerzen von Neu-Caledonien 634.
Christomanos, A., Diacetyl 211. — Diphenyl 214.
Church, A. H., Papierkohle oder Dysodil 809.
Chwolson, O., Mechanismus der magnet. Induction 177. 353. — Theorie der Interferenzerscheinungen 385.
Ciamician, s. Amenc.
Clapham, R. D., französ. Sodaindustrie 685.
Claesson, P., Mercaptide u. Aethylsulphüre 214. — Gehalt der atmosph. Luft an Kohlensäure 296. — Barythydrat zur Kohlensäureabsorption 296.
Claisen, L., Condensationsproducte des Acetons 309.
Classen, Al., Bestimm. der Kohlensäure 790.
Claus, Ad., Zersetzung des Schwefelcyanammoniums 195. — Structur der Cyansäure und Cyanursäure 581. 709.
— u. Beuttel, Verh. der Monochlorcrotonsäure gegen Cyankalium 243.
— u. Henn, Melamin 195.
— u. Mählmann, Einw. alkohol. Ammoniaklösung auf substituirte Harnstoffe 549.
— u. Kerstein, Darst. von Propylengas 547.
— u. König, Sulphoharnstoff 195.
— u. Rimbach, Sulphoharnstoffderivate 260.
— u. Seippel, Thioprussiamsäuren 164.
— u. Siegfried, Chlor- u. Bromsulphoharnstoff u. Bromäthylsulphoharnstoff 195.
Clausius, R., Satz vom mittleren Ergal 193. — neues Grundgesetz der Elektrodynamik 226. — Temperatur u. Adiabate 758. — elektromotorisches Grundgesetz 353.
Clermont, A., Darst. der Trichloressigsäure 69.
— Ph. de, Phenylsulphoharnstoff 84. 309. — Acetylpersulphocyansäure 452.
— u. E. Wehrlin, zwei neue geschwefelte Harnstoffe 676.
Clève, P. F., Nitronaphtalinsulphosäuren 116. — Sulphonaphtalid 372. — Nitro- u. Amidonaphtalinsulphosäure 723. — zwei neue Modificationen des Dichlornaphtalins 741.
— u. H. Juhlin-Dannfelt, Phosphorchlorid auf β-Naphtyl 342.
Cloëz, S., Oel von Elaeococca 324.
Cloizeaux, des, Mikroklin, eine neue Species von Kalifeldspath 408.
— von bituminösen Schiefern 135.
Cöllen, Th., Sulphosäure der Parachlorbenzoësäure 549.
— u. C. Böttinger, Sulphosäure der Parachlorbenzoësäure 740.
Colley, R., experim. Unters. der Arbeitsleistung des galvan. Stromes 385. 418.
Commaille, A., Trennung des Cholesterins vom Fett 7. — Best. des Caffeïns 56.
Coppet, de, Theorie der Ueberschmelzung und Uebersättigung 65.
Coquillion, J. J., Synthese des Anilinschwarz 164. — Bestimmung der Kohlenwasserstoffe 633. — Grenzen der Explosionsfähigkeit von Sumpfgasgemengen und über neue Eigensch. des Palladiums 738.
Corenwinder, B., Einfl. des Abblattens auf das Wachsthum der Runkelrüben 38. — Abnahme des Zuckers in den Rüben in der zweiten Wachsthumsperiode 216. — Functionen der Blätter; Ursprung des Kohlenstoffs 471.
Corne, J., Einw. von Phosphor auf Jodate bei Gegenw. von freiem Sauerstoffe 690.
Cossa, A., Zusammensetzung einiger italien. Mineralien 231. — Syenit von Biella 680.
Cotton, S., Verbindung von Phenol mit schwefels. Chinin 84.
Coulier, neue Eigensch. der Luft 65.
Councler, C., Borsäureallyläther 405.
Cousté, Chlorcalcium zum Besprengen der Strassen 665.
Cowper, B., krystallisirtes Zinkoxyd aus einem Hohofen 87.
Crampton's rotirender Puddelofen 487.
Cré, E., Stempeltinte 272.
Creuse, J., Ferrum hydrogenio reductum 696.
Cripps, W. H., Thermometer 82.
Crommydis, Bestimm. geringer Mengen Arsen 473.
— s. Gautier.
Crookes, W., mechanische Wirkung des Lichtes 98. — Radiometer 113.
— s. Schuster.
Cuno, E., s. K. Kraut.
Curie, J., u. A. Millet, Verbindung von Chloral mit Acetylchlorür 803.
Czechowicz, Gasspectren 817.
Dahlen, J. P., Umsetzung der Stärke in Zucker etc. 118.
Damoiseau, O., Substituirung von Brom u. Chlor in organ. Substanzen 659.
Dana, E. S., Samarskit 279. — Chondrodit 359. — Staurolit und Pyrrhotin 586.
Dannenberg, E., Ein dem Colchicin ähnliches Alkaloid im Biere 473.
Daubrée, wasserhaltiges Aluminiumsilicat 617.
Davis, G. E., Fabrication des kaust. Natrons 134.
Davy, E. W., Eigenschaften der fulminursauren Salze 341. — Nachweis des Arsens 618. — neues Reagens für Alkohol 713.
Deacon, Vervollkommnung im Chlorbereitungsprocesse 816.
Debray, H., Selen im affinirten Silber. 499. — Dissociation des Calomels 641.

Debray, H., s. H. St.-Claire-Deville.
Debus, Zersetzg. d. Schiesspulvers beim Feuer 82.
Decharme, C., tönende Flammen 162. — Schallschwingungen und Interferenzen auf Quecksilber 177.
Dechend, F. von u. H. Wichelhaus, Anilin auf Nitrobenzol 102.
Dehérain, P. P. s. E. Fremy.
Delachanal, B., und A. Mermet, Zinn-Platin-Sauerstoff-Verbindung 51. — Spectralelektr. Röhre 337. — Gallium u. Indium im Zink 339. — Spectrosk. Analyse der Asche der Sporen von Lycoperdon 342.
Delavaud, C., alkoholometrische Formel 97.
Demarçay, E., Oxypyroweinsäure 499. — Derivate des Acetylvaleriansäureäthers 675.
— s. A. Cahours.
Demelle und Longuets, Pariser Violet als Reagens auf Galle und deren Farbstoffe im Harne 697.
Demole, E., Substitutionsderivate des Aethylenoxyds 179. — Brom auf Aethylenchlorhydrat 420. — Aethylenglykol 452. — Vermeintlicher Fall von Umlagerung in der fetten Reihe 611.
Deville, H. St.-Claire, u. H. Debray, spec. Gew. des Platins und Iridiums 4. — Zersetzung des Wassers durch Platin 193. — Osmium 467.
Dewar, Herstellung eines Vacuums 625. — latente Wärme bei der Bildung von Ozon aus Sauerstoff 658.
Djakonow, D., Reduction der Säurechloride zu Alkoholen 754.
Dibbits, H. C., Sättigen der Luft mit Wasserdampf etc. 742. — Zersetzung einiger Ammoniumsalze durch Kalium- und Natriumsalze 162. 737.
Dietl, M. J., einfacher Bürettenhalter 761.
Dietlen, Fr., Vollendverfahren für Bronce- und Messingwaaren 464. — Härten des Stahls 713.
Ditte, A., Einw. von Wasserstoffsäuren auf selenige Säure 609. — Einw. von Wasserstoffs. auf tellurige Säure 642.
Dittmann, G., s. E. Wolff.
Dittmar, W., Prüfung der Chromerze auf ihren Chromgehalt 745. — normale Pyroweinsäure 772. — Zusammensetzung des Steinkohlengases 803.
Doebner, Osc., Const. der Diphenyldisulphosäure 230. — Oxydation des Ditolyls 277.
— s. J. Murdoch.
Dobroslawin, A., Vorrichtung zum Ersatz für Röhren zum Erhitzen von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt 177.
Dollfus, E., u. Fr. Goppelsröder, grünes, blaues und violettes Ultramarin 473.
Domeyko, Daubréit 408. — Mineralien aus Chili 617.
Dossios, L., elektrochemische Theorie 802.
Draper, J. C., Einwirkung der Wärme auf das Drehungsvermögen der Chininlösungen 354.
Drechsel, E., Oxydation von Glykokoll, Leucin u. Tyrosin 179. — Verhalten von Cyanamid, Dicyanamid und Melamin beim Erhitzen 420. — neue Waschflasche 545.
Duchartre, P., Bildung d. Zuckers in der Zuckerrübe 38.
Duclaux, E., Trennung von Flüssigkeitsgemengen; Maximum- und Minimumthermometer 17. 337.
Dünner, J., Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Orthoamidophenol 406.
Dumas, E., Probirstein 87.
Dupré, D., Best. des Stickstoffs als Gas 296.
Duprey, F., Bearbeitung des Steinkohlentheers auf Anthracen 94.
Dupuy, A, directe Bildung von Methylviolet auf der Baumwollfaser 24.
Durand, neues Goldbad 569.
Durassier, s. Trève.
Durin, E., Cellulosegährung des Rohrzuckers 668. — Cellulosegähr., erzeugt durch Pflanzenstoffe 679.
Durrwell, E., Einwirkung des Lichtes auf eine gemischte Lösung von Jodkalium und Zucker 49. — Ueber Tabak 63. — Absorptionskraft des Bodens 407. — Darst. von Dinitronaphtalin 116. — Verfälschung von Cochenille durch Zinksulphat 360.
Duval, J., neue Säure in der Stutenmilch: Equinsäure 310.
Duvillier, E., Salpeters. auf die Phosphate und Arseniate des Bariums u. Bleis 51. 626.
Dvořák, V., Akustische Anziehung und Abstossung 241.
Dyckerhoff, Acetophenonchlorid 740.
— s. O. Wallach.
Ebell, P., Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase 424.
Ebert, R, u. V. Merz, zwei Disulphosäuren des Naphtalins 518.
Ebstein und J. Müller, Reaction des Brenzcatechins und Vork. dess. im menschl. Harne 358.
Eccles, H., Einw. des Kupferzinkpaares auf chlorsaures u. überchlors. Kalium 466. 674.
Eder, J. M., Doppelverbindungen der Haloidsalze des Cadmiums 514. — Reaction von rothem Blutlaugensalze auf metallisches Silber 569.
— u. V. Tóth, alkalische Eisenentwickler 569.
Edlund, E., Zusammenhang der galvan. Induction mit den elektrodynamisch. Erscheinungen 241. — Unipolare Induction 418. — galvan. Ausdehnung 498.
Edward, neues Druckverfahren 735.
Eggertz, V., Best. des Kohlenstoffgehaltes im Eisen 150.
Eilers, A., Condensationsvorrichtungen für Bleihütten 23.
Eitner, Ersatz für Epine vinnet in der Gerberei 318.
Ekmann, G., s. O. Pettersson.
Ellis, A. J., Theorie der Schwingungserregung und der Bewegung der Luftsäule in offenen u. gedeckten Pfeifen 769.
Emersley, J. D., die westlichen Gruben der Ver. Staaten 714.
Emmerling, A., und C. Engler, Synthese des Indigblaus 787.
— O., u. A. Oppenheim, neue Hydroxybenzoësäure 341. — Einw. der Salpeters. und der Halogene auf die Oxyuvitins. 644. — Oxyda-

Endemann, H., Parakressylsäure, Carbolsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel 389. — Wismuth und Blei bei der Bleiweissfabrication 745.
Engel, R., Metallderivate des Cyanamids u. Dicyandiamids 53. — Einw. von nascirendem Wasserstoff auf Cyanessigs. 69. — Verbindung von Cyanamid mit Taurin 69.
— u. G. Vilmain, Dichte des Leucins 36.
Engler, C., Dampfdichtebestimm. im Naphtalindampfe 785.
— u. Janecke, Bereitungsweise des Indols 787. — Eigenschaften des Indols 787.
— s. A. Emmerling.
Erlenmeyer, E., Vanillinbildung aus Eugenol 183. — Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen 276. — Umwandlung von Normalbuttersäure in Isobuttersäure 486.
— O. Sigel u. L. Belli, Oxydation kohlenstoffhaltiger Verbindungen 370.
Erler, H., Verhältniss der Kohlensäureabgabe zum Wechsel der Körperwärme 424.
Ernecke, Parallelogramm der Kräfte 450. — Modell der schiefen Ebene 450.
Esilman, A., Reinigung von braunem schwefels. Ammoniak 87.
Etard, A., s. H. Gal.
Etti, C., Gerbsäure aus den Hopfenzapfen 261.
Ettinghausen, A. von, elektroskop. Stimmgabelapparat 49. — Verzögerung im Verlaufe der Inductionsströme des Stimmgabelapparates 753.
Exner, F., galvanische Ausdehnung der Metalldrähte 193. — Einfluss der Temperatur auf das galvan. Leitungsvermögen des Tellurs 322. 641. 785.
— K., Interferenzerscheinungen 513. — Aetzfiguren auf Steinsalzwürfeln 617.
Fabre, s. Amenc.
Fahnejelm's verbesserte Kalkbrennöfen 776.
Fairley, F., neues Uranoxyd 130. — Bestimm. des Stickstoffs 552. — Ueberchromsäure 578. — Superoxyde 594.
Fassbender, R., Doppelsalze des Calciumsulphates 754. — Schillerstoff von Atropa Belladonna 788.
— s. O. Wallach.
Faudel, M., Fabrication von Alaun 279. — Cellulosefabrication 280.
Feser und Friedberger, Wirkungen der Salicylsäure 358.
Field, Fr., neues Mineral aus Cornwall 809.
Fileti, M., Acetylcyanür 211.
— s. Paterno.
Filsinger, F., neue Lithionverbindungen 241. — Darst. von kohlens. Lithion im Grossen 264.
Finkelnburg, Nachweis thier. Pigmente in verdünnten farblosen Flüssigk. 168.
Finkener, R., Radiometer von Crookes 641.
Finot, E., u. A. Bertrand, Bestimm. von CS_2 in alkal. Sulphocarbonaten 823.
Fischer u. Jul. Müller, Nachw. von Phosphor in Leichen 120.
— E., Hydrazinverbindungen der Fettreihe 68. 211. — Arom. Hydrazinverb. 116. 595. 805.
stoffe 140. — Verhalten von Wasserleitungsröhren 313. — Kesselsteinbildungen u. deren Verhütung 424. — Nachweis freier Mineralsäuren in Essig 650. — Krystall. Ultramarin 713. — Temperatur u. Zusammensetzung der in Ultramarinöfen entwickelten Gase 729. 793. — Elektricität u. Zinkeinlagen gegen Kesselsteinbildung 776. — Die zur Sodabildung erforderliche Temperatur u. Zusammensetzung der beim Leblanc'schen Process entwickelten Gase 810.
— H., Wasserstrahlpumpe zum Aussaugen von Luft 561.
— O., Einw. der salpetrigen Säure auf Acetanilid 438.
— E. u. O., Rosanilin 596.
Fittica, F., Nitrobenzoësäuren 565. — Einw. von Aethylnitrat auf Benzoësäure 566.
Fittig, R., ungesättigte Verbindungen 227. 706.
— und R. Heinzelmann, neue Derivate der Schleimsäure 709.
— u. L. Paul, Beziehungen zwischen organ. Säureanhydriden und Säuren 258.
— u. W. Siepermann, Chinone 373.
— u. C. Thomsen, einfache Darstellungsweise des Glykols 708.
Fitz, A., Alkohol-Gährung durch Mucor racemosus 85. — Gährung des Glycerins 787. — alkoholische Gährung 788.
Fitz-Gerald-Minarelli, thermoelektr. Verhalten einiger Metalle beim Schmelzen und Erstarren 257.
Flavitzky, F., Statik chemischer Verbindungen 226. — Isomerie der Amylene aus dem Gährungsamylalkohol 309. — Amylglykol 818. — Umwandl. des Amylens 818. — Amylenhydrat 819.
Fleck, H., Fermente in ihrer Beziehung zur Gesundheitspflege 742.
Fleischer, A., Dithiocyansäure 164. — Doppelsalze des Rhodanammoniums 213. — Cyansäureverbindungen 405. 581. 804. — Azoverbindungen 579. — Schwefelsäurequellen auf dem Porjáer Büdösberge 618.
— E., Zusammensetzung der Citronsäure 772. — graduirte Aräometer 785.
— R., Einw. von Salzsäure auf den Harn u. das Vorkomm. von Brenzkatechin 358. — Schicksal der Salicyls. im thier. Organismus 718.
Fletcher, Th., Gasregulator 673.
Fleury, G., Inversion des Rohrzuckers durch Säuren u. Salze 5. 341. — therm. Erschein. bei der Inversion des Zuckers 113.
Fliche, P., u. L. Grandeau, Zusammensetzung der Blätter 711.
Flögl, Gr., s. J. Oser.
Flourens, G., Krystallisation des Zuckers 666.
Flückiger, F. A., Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod 114. — Nachweis freier Mineralsäuren durch Colchicin 206. 240. — Carvol 406. — Oel der Iriswurzel 599. — Osterferien in Ligurien 785.
— u. Hanbury, Aconitine 326.
Forst, C., s. Th. Zincke.

Forster, J., Eiweisszersetzung im Thierkörper 167. — Zusammenhang der Luft in Boden u. Wohnungen 357.
— R., Färben mit künstlichem Alizarin 368.
— Fr., s. V. Meyer.
Frank, A., Vork. u. Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz 23.
Frankland, E., Analysen von Trinkwasser 296. 472. 618.
Frantz, Anwendung des Palladiums in der Galvanoplastik statt des Silbers 592.
Franz, A., Unters. des gebrannten Kaffees auf Cichorien 375.
Frederking, C., chem. Constitution des Chlorkalkes 428.
Fremy, E., Läutern des Glasflusses 40. — neues Oxyd des Mangans 307. — Salze des Mangansuperoxydes 532.
— u. P. P. Dehérain, Zuckerrüben 407. 601.
— L., Entstehung der Fermente 486. — intracellulare Bildung des Alkoholfermentes 663.
Frerichs, F., s. H. Hübner.
Fresenius, R., Analyse des zur Schiesspulverfabrication bestimmten Kalisalpeters 134. — — Analyse des Cämentkupfers 134. — Analyse des Grindbrunnens zu Frankfurt a. M. 279. — Analyse der Birresborner Mineralquelle 680. — Methode zur Analyse alkalischer Mineralwässer 761. — Nachweis von salpetriger Säure in natürl. Gewässern 761. — Nachw. von Selen u. Tellur 790.
Friedberger, s. Feser.
Friedburg, L. H., Schwefelkohlenstoff 82. 211.
Friedel, C., Veränderungen des Achats u. Feuersteines 21. 455. — Verbindung von Methyloxyd u. Chlorwasserstoff 36. — Krystallform des salpetrigs. Bariums 163. — Gastaldit 231.
— u. J. Guérin, Chlorverbindungen des Titans 4. 533. — Stickstoffverbindungen des Titans 114. 405. 533. — Titanverbindungen 322.
— u. Sarasin, krystall. Phosphate u. Arseniate des Kupfers u. Zinks 611.
Friese, P., Nitromethan 346.
Fritz, H., Ausnutzung der Brennstoffe 232.
Fromme, C., Magnetismus von Stahlstäben 193.
Fuchs, A., s. F. Wreden.
Fudakowski, H., Galaktose 179.
Fürstenau, C., Ultramarinfabrication 264.
Funke, W., s. E. Wolff.
Gabriel, S., jodirte u. bromirte Azoverbindungen des Benzols 787.
Gadd, W., Verw. von Mineralölen zur Erz. von Dampf 61.
Gänge, Chr., gerichtl. spectroskop. Blutuntersuchung 249. — Spectroskopie der Blutfarbstoffe 561.
Gal, H., u. A. Etard, Bildung wasserfreier Säuren durch Einw. von Phosphorsäure auf die Hydrate 323.
Galbraith, W., Bestimm. von Mangan im Spiegeleisen 713.
Galippe, L. M. V., toxikol. Studien über das Kupfer 775.
Gallois, N., s. E. Hardy.
Garnier, J., Garnierit, ein neues Nickelmineral 632.
Garton, Behandlung von Malz 96.
Garzarolli-Thurnlak, K., Salze d. Glycerinsäure 692. — Trichlorbuttersäure 739.
Gaskell, s. H. E. Armstrong.
Gautier, A., Best. von Arsen in animalischen Substanzen 39. — Coagulation des Blutes 55. — künstliche Färbung der Weine 487. 603. — Alkoholgehalt der Früchte 535. — Einw. von Cyanwasserstoffsäure auf Insecten 536. — Zersetzung der alkoholischen Dicarbonate und im Vacuum 643. — Auffindung und Bestimmung des Arsens in thier. Substanzen 696.
— F., Entphosphorn von Eisenerzen 169. — Manganstahl 735. — Anwendungen von Ferromangan 776.
— u. Alexandrowich, Function der Mineralsubstanzen in den Eiweisskörpern 630.
— u. Crommydis, Einw. von Blausäure auf Akroleïn 627.
Gawalovski, A., Elainprobe 16. — Aufarbeitung von Uranrückständen 775.
Gedl, M., Einfl. der Salicyls. u. des salicyls. Natrons auf die normale Temperatur des Menschen 509.
Geldern, H. v., dem Colchicin ähnliche Substanz im Biere 605.
Genth, F. A., Psittacinit 789.
— s. J. Blake.
Georgiewski, s. Leuberg.
Gerber, N., Analyse verschiedener Milchsorten 486. — Fettbestimmung der Milch 487.
Gerichten, E. v., Terpen des Petersilienöles 261. — Apiin 663. — Apiol 807.
Gerland, B. W., Vanadinverbindungen 595.
Gerlich, G., Einw. von Benzoylchlorid auf Cyanamid u. Natriumamid 405.
Gernez, D., Verdampfung überhitzter Flüssigkeiten 292. — Erstarrungspunkt der Flüssigkeiten 498. — Erstarrungspunkt des Schwefels 499. — Bildung des prismat. u. oktaëdrischen Schwefels 642.
Gessner, E., erschöpfende Bromirung aromatischer Körper 804. — Naphtalinsulphinsäuren 806.
— F., s. v. Merz.
Gianetti u. Volta, Darst. von Ozon 210.
Gibbon, J., Verwendung von Vanadium in der Photographie 496.
Gibbs, W., neue galvan. Batterie 209. — Cobaltammoniumverbindungen 211. — neue optische Constante 241.
Gintl, W., Analyse einer neuen Quelle in Rohr 760.
Girard, A., Hydrocellulose 83. — Umwandl. der Saccharose in reducirenden Zucker bei der Raffinage 650.
— Ch., Dynamit aus Nitroglycerin und Methylnitrat 140.
— J. de, Ursache der freiwilligen Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure 676.
— A. u. Laborde, optische Inactivität des reducirenden Zuckers 164. — Elemente des Invertzuckers 213.

Girard, A., u. H. Morin, Pyrite zur Schwefelsäurefabrication 278.
— Ch., u. Ed. Willm, secund. Monamine 267. — Metamorphosen der methylirten Rosaniline 325.
Girouard, E., elektrische Lampe mit unabhängigem Regulator 402.
Giesel, F., s. C. Liebermann.
Gieseler, E., Apparat zur Messung kleiner Zeiträume 497.
Gladstone, J. H., Wirkungen des Kupferzinkelementes 98
— u. A. Tribe, Zersetzung des Alkohols und seiner Homologen durch Aluminium u. dessen Halogenverbindungen 68. 385. — Erhöhung der chem. Activität des Aluminiums 100. — Zersetzung von Wasser durch Aluminium 100. — Elektrolyse von Wasser durch oxydirbare Elektroden 545. — Wirkung des Kupferzinkelementes 114. — gleichzeit. Wirkung von Jod und Aluminium auf verschiedene Aether 627.
Glénard, F., Coagulation des Blutes 7. 439. — Alkaloide der Ipecacuanha 630.
Gnehm, R., Aurantia, ein neuer künstl. Farbstoff 729. 822.
Godeffroy, R., Atomgewichte von Cäsium u. Rubidium 435. — Reagens auf Alkaloide 649. 809. — Silicowolframate des Cäsiums u. Rubidiums 754. — Cäsium- u. Rubidiumverbindungen 770.
Göbel, H., Fortschritte in der Salpetersäurefabrication 424.
Göttig, Chr., Aethylderivate der Salicylsäure 806.
Goldschmidt, V., Unterscheidung von Chlor-, Brom- u. Jodsilber 297.
Goldschmiedt, Umwandl. von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ 675.
Goldstein, M., Einw. von Benzylchlorid auf Dinitrodiphenol 181.
Goppelsröder, Fr., Elektrolyse der Körper aus der aromat. Reihe 19. — elektrolytisches Anilinschwarz 165. — Wirkungen des Ozons u. Gefrierens beim Färben 264. — Elektrolyse der Derivate des Anilins, Phenols etc. 452. — Elementaranalyse d. elektrolytischen Anilinschwarz 501. — elektrochem. Studien über die Benzolderivate 677.
— — s. E. Dollfus.
Gorup-Besanez, v., diastatische u. peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche 118. 585.
Goslich, C., Parachlorsulphobenzolsäure 309. — Parabromsulphobenzolsäure 325.
Gossart, Apparat zur Demonstration der Schwefelsäurebildung 306.
Gottheil, R., verbesserte Nitroglycerinverbindung 256.
Grabowsky, N., u. L. Saytzeff, Brombutylen und Butylglykol 147. 228.
Graebe, C., Diphenylensulphid 214.
— u. H. Caro, Rosolsäure 198.
Gramme, magnetoelektr. Maschine mit contin. Strome 641.
Grandeau, L., s. P. Fliche.
Greiner, M. A., Definition des Stahls 405.
Grete, E. A., xanthogens. Kalium zur quantit. Bestimm. von Schwefelkohlenstoff etc. 608.
Grethen, W., Orthonitracetanilid aus Acetanilid 549.
Griess, P., Einw. von Blutlaugensalz auf Diazobenzol 245. — Diazoverbindungen 516. — Zersetzung der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure mit salpetriger Säure 566.
Griessmayer, E., Umwandl. stärkemehlhaltiger Substanzen in Zucker 386. — Reduction der Nitrate durch Bakterien 631.
Grimaux, Einw. von Brom auf Milchsäure 515. Terephtalaldehyd 517.
— Ed., Harnsäuregruppe 84. — Synthese des Allantoins 660.
Gripon, E., physik. Eigensch. der Collodiumblättchen 177.
Groenvick, E., Chlorkohlensäureäther auf Amidophenol 198.
Groth, J., symmetr. Verwachsungen circularpolarisirender Krystalle 603.
— P., Elasticität der Steinsalze 1. 231.
Grothe, H., Verwendung des Wasserglases in der Textilindustrie 92.
Grotrian, O., Reibungsconstante einiger Salzlösungen 241. 337.
Groves, C. E., u. Stenhouse, Weihrauch 54. 325.
— Chlor auf Pyrogallol 213.
— s. J. Stenhouse.
Grüel, C. A., elektr. Versuche u. Beobachtungen 129.
Grüne, Infusorienerde als vorzügl. Putz- u. Reinigungsmittel für Glasplatten 736.
Grüneberg, H., Gew. von Chlorkalium aus den Stassfurt. Abraumsalzen 103. — Pottasche 174.
Grünzweig, C., u. R. Hoffmann, Ultramarinkrystalle 594.
Grützner, P., Bildung u. Ausscheidung des Pepsins 38. — ungeformte Fermente im Säugethierorganismus 717.
Gruner, Fabrication von Eisenbahnschienen aus phosphorhaltigen Mineralien 509.
— L., Ausnutzung der Wärme bei Hüttenprocessen 264. — Analyse eines Flugstaubes aus einem Hohofen 344.
Guareschi, J., Asparagin und Asparaginsäure 771.
Günther, Entdeckung und Unschädlichmachung von Schlagwettergasen in Bergwerken 729.
Güntner, C., Benutzung der Sonnenwärme zu Heizeffecten 90. 657.
Guérin, J., s. Ch. Friedel.
Gundelach, Ch., Isoxylol 437. — Sulphosäuren u. gechlorte Sulphosäuren des Xylols 438. — chinaessigs. Calcium 486. — Darstellung eines zweiatomigen Phenols des Xylols 693.
Gutzeit, H., Vork. von Aethylalkohol im Pflanzenreich 85.
Guyard, Ant., Erzeugung von Anilinschwarz 120. Analyse der Rückstände von der Sodafabrication 184. — Metallurgie des Silbers 232. 635. — Analyse eines Kalkes, der zur Reinigung von Leuchtgas gedient 232. — zur Geschichte des Vanadins 405. — Fortschritte

in der Industrie d. Anilinschwarz 439. — Siliciumplatin 514.
Györgyai, s. P. Plosz.
H., W. R., Pseudosulphocyan 692. — Einw. von Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff auf Quecksilbercyanid 803.
Haarmann, W., s. Ferd. Tiemann.
Haarstick, F. A., Bieruntersuchung 201.
Haas, H., linksdrehende Substanz im normalen Harne 311. — Eigensch. des salzs. Albumins 795. 811.
Haberlandt, G., Winterfärbung ausdauernder Blätter 357.
Habermann, J., zur Erinn. an Hlasiwetz 161. — Glutaminsäure 211. 676.
— s. H. Hlasiwetz.
Hackney, W., Vercoakung von Anthracit 135.
Hässelbarth, Culturvers. mit Gerste 821.
Hagenbach, E., elektrodynamische Maschine 641.
Hager, H., Ceresin 31. — Unters. der Flecke auf Spermagehalt 45. — Prüfung der Chininsalze auf Strychnin- und Morphinsalze 90. — Septicin 355. — Prüfung auf Harn 375. — Ricinusöl 389. — Phosphorzink 585. — Prüfung des Malzextractes 635. — zur Prüfung des Schellacks 736. — Gerbstoff der Ensianwurzel 823.
Hahn, E., Geheimmittel und Specialitäten 729.
Hailer, geognost. Betrachtungen 71.
Hallmann, F., Azonitroäthylmetanitrophenol 341. — Diäthyl- und Dimethylbenzamid 582.
Hamburger, Darst. von lösl. Quecksilberalbuminat 775.
Hamel Roos, P. F. van, Reines kryst. Glycerin 354. 660.
Hammarsten, O., Faserstoffgerinnung 198.
Hammerl, A., Hydrate des Chlorcalciums 4. — Siedep. der Chlorcalciumlösungen; latente Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrates 257. — Löslichkeit des Chlorcalciums in Wasser 532.
Hammerschlag, W., s. C. Liebermann.
Hampe, W., Einfluss von Zinn u. Phosphor auf Kupfer 376. — Bor 769.
Hanbury, s. Flückiger.
Handl, Moleculartheorie 257.
Hanimann, J., Einw. von Phosphortrichlorid auf Dimethylanilin 581.
Hankel, W., thermoelektrische Eigensch. des Kalkspathes etc. 226.
Hansen, E., Vergoldung und Versilberung des Glases und Porcellans auf galvan. Wege 800.
— s. O. Wallach.
Harcourt, V., Best. des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgas 134.
Hardy, E., Jaborandi 70.
— u. N. Gallois, neues Alkaloid aus der Rinde von Erythrophleum guineense 630.
Harnack, E., Fliegenpilz-Alkaloide 560.
— s. O. Schmiedeberg.
Harrow, G., s. H. E. Armstrong.
Hart, E., volumetr. Bestimm. des Eisens 682.
Hartley, W. N., flüss. Kohlensäure in Höhlungen von Mineralien 71. 603.
Hartmann, H., Reiseskizzen aus Nordamerika 97. 360. 729. 745.
Hartsen, F. A. von, Eucalyptus globulus 118. 342. — Cypressus pyramidalis 630.
Hasenclever, R., Chlorbereitung nach Deacon 586. 816.
Hasenclever-Helbig, modific. Kiesröstofen 745.
Hasselt, W. H. van, s. F. van Heumen.
Hatcher, W. H., fette Säuren 371.
Haubst, P., unterchlor. Säure auf Valerylen 68.
Hauch, A., Gewinnung des Tellurs aus den Offenbányaer und Nagyáger Tellurerzen 568. — Siebenbürgischer Goldbergbau 714.
Hausamann, O., β-Naphtoësäure 116. — Derivate der α- u. β-Naphtoësäure 807.
Hausmann, U., Betulin 725.
Hautefeuille, P., s. L. Troost.
Hawes, G. W., lithiumhaltiger Biotit 502.
Hawliczek, J., s. Ed. Lippmann.
Hayduck, M., Substitutionsproducte des Hydrocörulignons 582.
Heckel, E., Bankul-Oel 407.
Heeren, Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der Stahlbereitung 504.
Hegeler, s. Mathissen.
Heiden, E., Verdaulichkeit der Schlickermilch beim Schweine 809.
Heilmann, J. J., Haï-Thao 135.
Heintz, A., chines. Porcellanfabrication 605.
— W., Rückverwandlung des Triacetonamins in Diacetonamin und über eine fünfte Acetonbasis 486. — salpetr. Säure auf Acetanilid 818. — Erstarrungsp. d. Fettsäuren 819.
Heinzelmann, R., s. R. Fittig.
Hell, G., künstl. Bienenwachs 776.
Hellmann, G., Sommerregenzeit Deutschlands 753.
Helm, O., Danziger Wasserleitungs-, Canalisations- und Rieselanlagen 47. — mikroskop. Prüfung von Wässern 681.
Helmholtz, H., über im ungeschlossenen Kreise durch Bewegung inducirte elektromotorische Kräfte 498. — elektromagnet. Wirkung elektrischer Convection 609.
— u. E. Root, Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen 401.
Hemilian, V., D. Mendelejeff und S. Bogusky, Zusammendrückung von Gasen bei geringen Drucken 721.
— s. D. Mendelejeff.
Hempel, C., Oxydationsproducte d. Terpins 309.
— W., zur Salicylsäurefrage 147.
Henn, s. Ad. Claus.
Henneberg, Fettbildungsäquival. der Eiweissstoffe 821.
Henniges, A., Darst. von Anthrachinon 694.
Henninger, A., Glycerinaldehyd 342. — Nomenclatur der Sulphocarbaminsäuren 468.
Hénocque, Reactionen des Hämoglobins 118.
Henry, L., Constitution der Propylenmonochlorhydrine und Gesetz der Addition der unterchlorigen Säure 484. — Verhalt. von Pseudobutylen u. Amylen zur unterchlor. Säure 660.
Hepp, P., Trinitrobenzol 386.
— E., u. G. Spiess, Aldehydverbindungen 787.
Herland, L., Fabrication von Varechsoda 604.
Hermann, L., und Th. Steeger, Hämoglobin 86.
— R., spec. Gew. fester Stoffe 338. — Grösse

der Atomvolume u. der spec. Gew. organ. Verbindungen 564. — Hermannolith 680.
Herrmann, E., spec. Wärme u. Wärmecapacität der Körper 162.
Hertz, J., Schellack und darin enthaltene Sarkosinsäure 295.
Herwig, H., Durchgang starker Inductionsströme durch Flüssigkeiten 721.
— R., Magnetisirbarkeit cylindrischer Eisenröhren 81.
Herzen, A., Aufbewahrung rohen Fleisches 232.
Heschl, Amyloide Entartung der Leber 774.
Hess, J. J., Vermessingen von Eisenwaaren 768.
— Ph., hydrostatisches Aräometer 657. — zur Kenntniss der neueren Sprengmittel 729.
Hesse, O., Opianin 6. — Verbindungen des Phenols mit den Chinaalkaloiden 438. — Aricin 438. — Phenolwasser als Reagens auf Chinaalkaloide 456. — Verbindungen v. Schwefelcyanwasserstoff mit den Cbinaalkaloiden 470. — Cusconin 567. — Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloide 695. — Verh. des Phenols zu einigen Chinaalkaloiden 695. — Cynanchol 741.
— s. J. Jobst.
Heumann, K., Theorie leuchtender Flammen 418. 593. 689. 785.
— C., Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen 801.
Heumen, F. van, und W. H. van Hasselt, Hefefabrication 729.
Hewitt, vergleichende Uebersicht der gegenwärt. Kohlen- u. Eisenproduction 592.
Heymer, Th., s. O. Wallach.
Heynsius, A., Cholecyanin u. Choletelin 230. — Albumin 630. — Serumalbumin und Eieralbumin 807.
Hilger, A., Prüfung von Pfeffer und Kaffee 249. — Hesperidin 261. — Bieranalyse 288. — Prüfung des Essigs auf freie Schwefelsäure 327. — Erkenn. fremder Farbstoffe im Rothweine 619. — Analyse eines Fahlerzes 789.
— u. L. Mutschler, Analyse eines Wismuthsilbererzes 759.
— u. R. Sendtner, Analyse eines Zinkenits 759.
Hill, H., Aether der Harnsäure 372. 644.
Hillebrand, W. F., spec. Wärme des Cers, Lanthans u. Didyms 465.
— und Norton, metallisches Cer, Lanthan und Didym 49.
Hintze, C., Circularpolarisation des Maticocamphers 198.
Hirsch, B., neues Normalaräometer 673.
Hirschwald, J., Gasapparat für quantitat. Löthrohrproben 359.
Hlasiwetz, H., u. J. Habermann, Gentisin 422. 581.
Hobson, Pyrometer zur Bestimm. d. Temperatur des heissen Gebläsewindes 785.
Hodges, D. C., arithmetische Relationen zwischen den Atomgewichten 66. — Metallderivate des Hydroxylharnstoffes und Doppelsalze anderer Hydroxamsäuren 692.
Hoff, J. H. van't, Identität von Styrol u. Cinnamol 182. — Styrax 773.
— s. G. J. W. Bremer.
Hoffmann, Ed., Hesperidin; Aurantiin; Murrayin 535.
— F. A., s. R. Böhm.
— M., s. O. Wallach.
— R., Verwendung der Infusorienerde 108. — Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten 370.
— s. C. Grünzweig.
Hofmann, A. W., Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere 689. — Xylidine 758. — Oxydation aromat. Acetamine mittels Kaliumpermanganat 773.
— P. W., Gewinn. von Schwefel aus Schwefelkies 184.
Hofmeister, Fr., Nachw. der Carbaminsäure in thierischen Flüssigkeiten 345.
Hoh, Th., thermische Ausdehnung d. Mischungen von Wasser und Alkohol 513.
Holtz, W., elektr. Lichterscheinungen 81. — Maximum der Rotationsgeschwindigkeit der Influenzmaschinen 193. — polarelektrische Attraction suspendirter Theilchen in Flüssigk. 209. — Verbesserung der Influenzmaschine 210. 385. — Bedeutung von Drahtnetzen in der Elektricitätslehre 292. — Dauer der verzögerten Entladung 418. — Formveränderung der Leydener Batterie 401.
Hoppe-Seyler, F., Processe der Gährung 585.
Hornberger, Rich., Zirkonerde 435.
Horsford, E. N., zur Geschichte der condensirten Milch 587.
Horstmann, A., Valenz der Elemente 210. — zur Dissociationslehre 561.
Houzeau, A., volumetr. Bestimmung der Kohlensäure 72. — Chlorcalcium zum Besprengen 616. — Best. der Kohlens. in Wässern 649. — Verschwinden des in natürl. Wässern enthaltenen Ammoniaks 712.
Huber, Reagens auf freie Mineralsäuren 789.
Hübner, H., Benzolformel 245.
— u. F. Frerichs, Einwirkung von Jodcyan auf Amide 549.
Hüfner, G., Ausscheidung von freiem Stickgas bei der Verwesung stickstoffhaltiger organ. Materie 423. — Zusammensetzung u. Ursprung eines aus einem pyämischen Abscesse aufgefangenen Gases 518. — Entwicklung niederer Organismen bei Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff 601.
Huizinga, D., Darstellung des dialysirten Eiweisses 387.
Hulva, Carbolsäure zur Conservirg. der Zuckersäfte 24. — Einfluss der Salze auf die Ernährung 133.
Humbert, A, s. J. Piccard.
Humphrey, H. C., Werthbest. des Zuckers 552.
Huppert, Nachweis des Paralbumins 776.
Husemann, Th., weniger bekannte Gifte 586.
Husson, C, Nachweis u. Best. von Fuchsin und Arsen im Weine 650.
Huth, Th., s. O. Wallach.
Jackson, C. L., Methyl- und Benzylselenverbindungen 195. — Ersetzbarkeit des Broms in den drei Brombenzylbromiden 613.
— und W. Lowry, substituirte Benzylverbindungen 147.

Jacobsen, E., Copirtintenstifte 78. — Farbige mit starker Detonation abbrennende Signallichter 303.
— G., Phenylphosphorsäuren 85.
— Osc., Trimethylbenzole d. Steinkohlentheeröles 277.
Jacquemin, E., analyt. und toxikol. Unters. über die Carbolsäure 45. — Nachweis des Nitrobenzols 173. — Einwirk. von Ammoniak auf Rosanilin 181. — Nachweis von Cyankalium 208. — Nachw. von Fuchsin im Weine 605. — Rhodein, eine neue Reaction auf Anilin 633.
Jäger, C., Azophenol 84.
— J. H., Verhalten des Melams geg. Schwefelsäure 804.
Janecke, s. C. Engler.
Jannettaz, Ed., Fortpflanzung der Wärme in den geschichteten Gesteinen 65.
Janovsky, J. v., Arsenverbindungen 145. — zur Kenntniss des Valenzbegriffes 545.
Jarolimek, A., Härten des Stahles 333. 351. 366.
Jean, F., maassanalytische Bestimmungen der Gerbsäure 489. — Bestimmung der Nitrate 633.
Jenkins, E. H., Einfl. der Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphors. mittels molybdäns. Ammons 327. — Absorption von Ammoniakgas durch schwefels. Kalk 339.
Jenny, Türkischrothfärberei 88. 169. 264.
Jerusalimsky, N., physiologische Wirkung des Chinins 567.
Jobst, J., Cotoin 167. — Einfluss stickstofffreier Düngung auf den Alkaloidgehalt einiger Pflanzen 192.
— u. O. Hesse, Verbindungen von Phenol mit neutralen Chininsalzen 325.
Johansen, E., Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde 725.
Johnson, J. H., wasserdichter Firniss für Papier und Gewebe 128.
— G. S., Elementaranalyse organ. stickstoffhaltiger Körper 56. 312.
Johnston, G., Zersetzung der Stearinsäure durch Destillation unter Druck 51. 385.
Joly, A., Oxyfluoride des Niobs u. Tantals 115. — Stickstoff- u. Kohlenstoffverbindungen des Niobs u. Tantals 515.
Jones, F., Antimonwasserstoff 339. 611.
Jordan, F. Th., Ava oder Kava-Kava 789.
Jörgensen, S. M., Herapathit und ähnliche Acidperjodide 787.
Joubert, J., u. Ch. Chamberland, Gährung der Früchte in einer Kohlensäureatmosphäre 679.
Joulie, H., Einfl. der Bestandtheile des Düngers auf die Entwicklung der Zuckerrübe 199.
Juboi, Ch., Bereitung der Aetzalkalien aus ihren Carbonaten 272.
Juhlin-Dannfelt, H., s. P. T. Clève.
Jungk, M., Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde durch essigs. Natron 728. — Verh. der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure zum Lichte 754. — Graphitbildung 777.
Jurisch, K., Deacon's Process der Chlorbereitung 713.
Iwanow, N., äther. Oel von Ledum palustre 774.
K., W., England's Mineralproduction 169. — Goldsuchen und Goldentdeckungen im letzten Jahrzehnt 377. — Eisen als die Basis moderner Industrie in England u. Amerika 487.
Kämmerer, H., zur Erinner. an Carius 161. — Apparat z. Erklärung der Schwefelsäurefabrication 801. — Apparat z. Entwickl. von Chlorammoniak und Salzsäure 817.
Kajander, N., s. D. Mendelejeff.
Kallen, J., Helenin u. Alantcampher 262.
Kalmann, W., Weichmachen von Wasser 432. 448. — Analysen chines. Porcellanerden und Glasurmassen 587.
Kanonnikoff, S., u. A. Saytzeff, Diallylcarbinol 147. 228.
Kast, Modification des Oberharzer Pila'schen Röstofens 745.
Kayser, R., Darst. des Hämatinons 109. — Aufschliessung des Chromeisensteins 776.
Kelbe, W., Naphtylphosphinsäure 614.
Kent, W., rasche Zerstörung d. Eisens an Eisenbahnbrücken 8.
Kern, S., Reinigung des Schwefelkohlenstoffs 67. — Analyse von sibir. Graphit 71. — Einwirk. von Magnesium auf Metallsalze 100. 322. 578. — Schwefelstrontium 114. — empfindliche Reaction auf Gold 119. — Verh. von Rhodankalium zu Palladiumsalzen 146. — Ammonium 130. — Reactionen von Jod- und Palladiumchlorür auf Ferrocyankalium 564. — Einwirk. von Sulphocyaniden auf Natriumgoldchlorid 579. — Darstellung von Einfach-Schwefelkohlenstoff 626. — Chromeisen und andere Legirungen 752.
Kerpely, A., Nessel's patent. Ofen zur Roheisenerzeugung 313.
Kerr, J., neue Relation zwischen Flektricität u. Licht 65.
Kerstein, s. Ad. Claus.
Kessler, F., objective Darstellung des Sonnenspectrums 418.
Kick, Fr., Galvanoplastik 87. 152. 184.
Kieselinsky, E., Metachlorsulphobenzolsäure 278.
Kingzett, Ch. T., Oxydation ätherisch. Oele 116. 723. — Chemie der Zuckerharnruhr 552. — Einw. von Alkohol auf das Gehirn 809.
— s. J. L. W. Thudichum.
Kirchmann, W., Darstell. des Nicotins, Coniins und Sparteïns 695.
Kirmis, M., Formen des auf galvan. Wege erhaltenen Silbers 467.
Klein, D., Anwendung des borsauren Calciums in der Zuckerraffinerie 619.
— F., ist Oersted oder Schweigger der Entdecker des Elektromagnetismus 433.
Kleiner, A., Einfluss von Isolatoren auf elektrodynamische Fernwirkungen 209.
Kletzinsky, Schlackenwolle 136.
Klien, P., zur Kenntniss des Gypses 408.
Klimenko, E., Einw. des Broms auf Milchsäure 308. 516.
Klingel, Beziehungen zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent und den Moleculargewichten 531.
Klobukowski, W., Rufigallussäure 741.

Knapp, Fr., Zinnbleilegirungen in Haushalt und Verkehr 587.
Knieriem, W. v., Asparaginsäure, ein Product der künstl. Verdauung von Weizenkleber durch die Pankreasdrüse 424.
Knoll, Wirkung von Chloroform und Aether auf Athmung und Blutkreislauf 774.
Knop, W., Bodenabsorption 741.
Koch, Fr., Analyse des Sülzer Mutterlaugensalzes 608.
Köhler, H., Salicylsäure u. salicylsaures Natron 326.
— und A. Michaelis, Phosphenylsulphochlorid 629.
— s. A. Michaelis.
König, J., Bach- oder Flusswasserrieselung 809.
— R., Zusammenklang zweier Töne 241. — Stimmgabel mit veränderlichem Tone 402.
— s. Ad. Claus.
Köppen, R., s. E. Schmidt.
Körner, W., Constitution der Veratrinsäure und des Veratrols 662.
— u. Monselise, Benzoldisulphosäure 661.
Kohlmann, B., Löslichkeit der Salicylsäure in wässrigen Flüssigkeiten 742.
Kohlrausch, F., Thermoelektricität, Wärme- u. Elektricitätsleitung 209. — Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Maass 433. — elastische Nachwirkung bei der Torsion etc. 593. — elektrisches Leitungsvermögen der Chlorwasserstoffsäure etc. 785.
Kolbe, H., prakt. Verwendungen d. Salicylsäure 153. — chem. Rückblick auf das J. 1875. 161. — zur Verständigung gegen Hübner 162. — Hydrazinverbindungin 467. — Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit 665. — Zeichen der Zeit 737.
Kolli, A., Structur der Glykose 179.
Kommrath, H., Theorie der chem. Verwandtschaftskraft 737.
Kopfer, F., Platin bei der Elementaranalyse kohlenstoffhalt. Substanzen 312. 633. 744.
Kopp, Ad., Umwandlung der drei Bromcinchonine in die entsprechenden Oxybasen 677. — Resina Guaiaci Peruviana arom. vel odorata 726.
Koppeschaer, W. F., massanal. Bestimm. des Phenols 776.
Kosmann, C., Pflanzenfermente 132.
Koukol-Yasnopolsky, W., Fermentation d. Leber unter Bildung von Indol 664.
Krafft, F., Entwickl. der theoretischen Chemie 531. — Verhalten des Hexyljodids bei durchgreifender Chlorirung 627.
— u. F. Becker, Zerfallen des Naphtalintetrachlorids 647.
— u. P. Chappuis, Säuren der Fettreihe 644.
Krause, A., Bildung eines blauen Farbstoffes durch Erhitzen von Phenylendiamin mit salzs. Phenylendiamin 581.
— G., Verwendung des Stassfurtits zur Darst. von Barax u. Borsäure 111. — Schwefelsäurefabrication aus Erzen in Oker 671. — Beiträge zum Geheimmittelschwindel 729.
Kraut, K., Glycerinderivate 706.
— M. Nahnsen u. E. Cuno, pyrophosphorsaures Lithion, Lithionnatron u. Lithionkali 705.
Kretzschmar, Alfr., Einw. von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf einige Amide 283.
Kretzschy, M., Alkalienbestimmung 119.
Krönig, A., Vocallaute und eine neue natürliche Stimmgabel 257.
Krüger, Fr., Isomerien bei organischen Sulphinverbindungen 754. — Fluorescein zum Titriren 823.
Krüss, H., schiefer Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen 257. — Tiefe der Bilder bei optischen Apparaten 402. — Ein Radiometer-Experiment 737.
Krug, O., Holzconservirung 15.
Krusemann, H. D., Reduction der Lävulose 804.
Kühnemann, G., organ. Bestandtheile der Gerste und des Malzes 774.
Küls, E., Pettenkofer'sche Gallensäurereaction 80. — Inosit im Kaninchenharne 134. — zur Kenntniss des Inosits 809.
Künzel, R., Metallcomposition für Achsenlager etc. 256.
Kundt, A., Reibung in einem sehr verdünnten Gase 657.
— u. E. Warburg, Erwid. geg. Naumann 66. — spec. Wärme der Quecksilbergase 292.
Kupferberg, H., Umwandl. der Paraoxybenzoës. in Salicylsäure 277.
Kurz, A., Verhältniss der spec. Wärme 193.
Kutscharoff, M., Kaliumacetat auf Bromvinyl 130.
Laborde, s. A. Girard.
Lachenal, G., Caseïn- und Stickstoffgehalt der Frauen- u. Kuhmilch 374.
Ladenburg, A., Polemisches und Theoretisches gegen Hübner 101. 371. — Constitution des Mesitylens 164. — Derivate von Diaminen 246. — Condensationsvorgänge in der Orthoreihe 820.
Lagrange, P., Einfluss der Mineralsalze auf die Krystallisation des Zuckers 135.
Lajoux, H., Löslichkeitsbest. der Salze 97.
Lako, S., Xylenol aus Metaxylol 693.
Lamy, Zuckerindustrie Frankreichs 635.
Landerer, H., das homer. Metall Kyanos 28. — Magnesit in Griechenland 287. — Chininverbrauch im Oriente 384. — Glas der alten Hellenen 413. — neuere Funde von Erzen u. erdigen Mineralien 496. — Schwerspathvorkommen auf der Insel Mykone 509. — Meersalzgewinnung in Griechenland 442. — neu aufgefundene Stalaktitenhöhle 480. — Chromerze Griechenlands 590. — Zündhölzchenfabrication in Griechenland 592. — Mineralogisches von der Insel Siphnos 623. — Dampfschwitzhöhle auf Mylos 623. — Schwefelgewinnung im Oriente 669. — Meerschaumvorkommen in Griechenland u. Anatolien 703. — Quecksilbervorkommen in Griechenland 703.
Landolph, Derivate des Anethols 182.
Landolt, H., spec. Drehungsvermögen gelöster Substanzen 561. — spec. Drehungsvermögen des Camphers 561.
Lang, J., Derivate der Gallensäuren 215.

Lang, H. v., Circularpolarisation des Quarzes 129. 257.
— V. v., zur Theorie der Doppelbrechung 737.
Laroque, Wiedergewinnung des Zinns aus Eisenblechabschnitzeln 591.
Laspeyres, H., Lithion-Pailomelan 279. — Const. der Braunsteine 295. — quantit. Bestimmung des Wassers 296. — chem. Const. des Maxit 680.
Latschinoff, P., Oxydation des Cholesterins mit übermangans. Kali 726.
Laubenheimer, Aug., Metachlornitrobenzol und geehlorte Azoverbindungen 84. — physikalisch isomere Körper 549. — Derivate des Nitrometachlornitrobenzols 549.
Laur, Fr., Zinkhütten und Zinkindustrie 87. — Zinkerze von Vieille Montagne 568.
Lauth, Ch., neue Classe von Farbstoffen 645.
Lawrinowitsch, C., Oxydation des Pinakolins 754.
Lea, C, Empfindlichkeit d. Bromsilbers für grüne Strahlen 513.
Lebadeff, A., synthet. Pyroweinsäure 116.
Le Bel, J. A., Reaction der Homologen des Aethylens 4. — rechtsdrehender Amylalkohol 323. 548. — Werthigkeit als Classificationsprincip 593.
Leclanché, G., neues Braunsteinelement 641.
Lecco, M. T., Methazonsäure 548.
— s. v. Meyer.
Ledderhose, G., salzsaures Glykosamin 722.
Ledebur, Einfl. der Winderhitzung auf den Hohofenprocess 151.
Leeds, Zinkwasserstoff und reducirende Wirkungen des Wasserstoffes 803.
Lefort, J., Einw. organ. Säuren auf wolframs. Kali u. Natron 483.
Lehmann, A., grünes Ultramarin 754.
— Jul., Zusammensetzung der Palmkuchen 132.
Lenoir, Herstellung von Silberspiegeln auf Glas 317.
Lenz, W., Bromsulphobenzolsäuren 437.
Leo, H., s. O. Wallach.
Lepage, Jodcadmiumkalium als Reagens zur Prüfung mehrerer pharmaceut. Präparate 713. — qualit. Werthbestimm. der Chinarinde und des Opiums 745.
Leppert, W., Oxydation des Dibenzyls 197.
Lermontoff, J., Darst. des normalen Propylenbromürs 770.
Lescoeur, H., Lithiumacetat 35. — Lithiumdisulphat 35. — Thalliumdiacetat 35. — drehende Bewegung gewisser Salze auf Wasser 49.
Leuberg u. Georgiewsky, Einw. von Speichel auf Stärkemehl 179.
Levesie, Osk., zur Chemie des Kaffees 357.
Lévy, A. M., Eruptivgesteine 823.
Lewis, W. J., Krystallform des Leukaurins 70. — krystallograph. Eigensch. des Mairogallols 213.
Leymerie, Vork. von Quecksilber in den Cevennen 632.
Lieben, Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Aethers 294.
Lieber, C., salpetrigs. Natron als Antichlor 635.
Liebermann, C., Orcein 147. — Pittakal 310.
— u. F. Giesel, Chrysamminsäure u. Chrysazin 131. 325.
— u. W. Hammerschlag, α-, β-Dinitronaphtalin 325.
— u. F. Schwarzer, Rosolsäure 565.
— u. Topf, Anthranol 724.
— L., Jodreaction des Coniins 200. — forens. Unters. auf Alkaloide 200. — Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- u. Kuhmilch 374. 486. — Stickstoffbestimmung in den Albuminaten 456. — Chlorophyll, Blumenfarbstoffe u. deren Beziehungen zum Blutfarbstoffe 615. — Choletelin u. Hydrobilirubin 789.
Liebig, G. v., Sauerstoffaufnahme bei verschiedenem Luftdruck 118.
Liebreich, O., Butylchloral 552.
Liesegang, Fargier's neues Kohleverfahren 279.
Lietzenmayer, O., Darst. des Glykols 385. 803.
Liman, C., Umwandlung von Kohlenoxydhämoglobin in Sauerstoffhämoglobin 388.
Limpricht, H., Constit. der drei Amidosulphobenzolsäuren 325. — Sulphobenzolsäuren 452. Einw. von Brom auf Orthoamidosulphobenzolsäure 486.
— u. Beckurts, Derivate der Metamidosulphobenzolsäure 421.
Limpach, L., Natur des Chlorkalkes und der bleichenden Chlorverbindungen 257.
Lindemann, O., Probirung von Blicksilber auf den Gold- u. Silbergehalt 728.
Lindenberg, H., Methylamidopropionsäure und Homokreatin 308.
Linderos, F., Bestandtheile der Adonis vernalis 725.
Lippmann, G., Eigensch. einer elektr. Wasserfläche 198.
— Ed., u. J. Hawliczek, künstl. Bittermandelöl 806. — Nitrobenzoyl 806.
Lissauer, A., Filtrations- u. Absorptionsfähigkeit der versch. Bodenarten für flüss. Düngemittel 216.
Lissenko, K., Bildung des Jodphosphoniums bei der Zersetzung von Jodphosphor durch Wasser 690.
Lix, E., Reinigung von Wolle von beigemengten vegetabil. Stoffen 111.
Locher, J., s. V. Meyer.
Lockyer, neue Calciumlinien 449.
Lodge, O. J., Knoten und Schleifen in Bez. auf die chem. Schreibweise der Formeln 66.
Loebisch, W. F., Cystinurie 726.
Lösecke, A. v., zur Kenntniss essbarer Pilze 677.
Lössner, C. W., chem. Verhalten von Fünffachchlorantimon zu einigen organ. Verbindungen 564.
Löwe, Jul., Phloridzin u. Phloretin 116.
Loidl, F., Umwandl. der Fumarsäure in Aepfelsäure 533.
Loiseau, D, Raffinose 470. — Verbrennung organischer Substanzen ohne Kupferoxyd 503.
— Osc., elektrolyt. Methode u. über Clamond's thermoelektrische Batterie 29.
Lombroso, C., giftige Substanzen des verdorbenen Mais 423.

kleinste Ablenkung im Prisma 753.
Longuets, s. Demolle.
Lorin, polyatomige Alkohole 36. — krystallisirte Ameisensäure 36. — Darst. von Kohlenoxyd und Erkennungsmittel für mehratomige Alkohole 340.
Loschmidt, Wärmegleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft 161. 785.
Losse, O., s. H. C. Vogel.
Lossen, W., Ammoniumverbindungen 612.
— u. J. Zanni, Ester der Hydroxamsäuren, Aethylhydroxylamin und Methylhydroxylamin 694.
Lostal, Holzconservirung 95.
Loughlin, Darst. des Harnstoffes 768.
Louguinine, s. Berthelot.
Lowe, neues Leucht- u. Heizungsgas 15.
Lowry, W., s. C. L. Jackson.
Lubawin, N., Zersetzung von Aldehydammoniak 147.
Luca, S. de, Alkohol- und Essiggährung der Früchte etc. 695.
Luce, G., Reinigung von Blei 272.
Lucius, s. Meister.
Ludwig, H., Eiweisskörper 663.
Lürmann, F., s. G. Bethke.
Lund, A., Verwandl. des Rohrzuckers 294.
Lunge, Verzögerung von chem. Reactionen durch indifferente Substanzen 690.
— G., Sulphatfabrication 184. 390. — Fabrication von Kochsalz aus Soolen 184. — hydrometallurgische Kupfergewinnung 279.
Lupton, S, Classification der Cyanverbindungen 565.
Luynes, V. de, Härten geschmolzener Borsäure 108.
Mach, E., Momentanbeleuchtung bei Beobachtung der Lichtwellenschlieren 721.
— u. J. Merten, Aenderung der Lichtgeschwindigkeit im Quarz durch Druck 209.
— u. J. Wosyka, mechan. Wirkgn. des elektr. Funkens 81. 257.
Mac Ivor, E., Zersetzung von Antimon u. Wismuthtrichlorid 67. — Fluorverbindungen des Arsens, Phosphors und Jods 67. — Antimontrijodid 68. 658. — Best. von Arsen 72.
Mählmann, s. Ad. Claus.
Magnien, L., s. C. Saintpierre.
Maistrasse, Aug., conservirender Holzanstrich 688.
Malesci, O., s. P. Chiappe.
Malinin, Erkennung des menschl. u. thier. Blutes in trocknen Flecken 763.
Mallard, E., Krystallsystem verschiedener Substanzen mit optischer Anomalie 586.
Mallet, J. W., Achrematit 71. — Constitution des Harnstoffs u. der Harnsäure 309. 486. — Aluminiumstickstoff 578. — neue Reactionen für Wolfram 307. — Flüchtigkeit von Barium, Strontium u. Calcium 674.
Maly, R., Verbindungen von Sulphoharnstoff mit Metallsalzen 245. — Aenderung der Reaction durch Diffusion 278. — Gallenfarbstoffe 520. 585.
Decennium 746.
Marignac, C., spec. Wärmen der Salzlösungen 289. 673.
Markoe, Darst. von Phosphorsäure 110. — Darst. von Bromwasserstoffsäure 127.
Markownikoff, W., Gesetze der directen Addition 2. 18. 33. — Bildung des Propylenchlorhydrates 130. — Aceton im Harne der Diabetiker 134. 742. — normale Pyroweinsäure 548. — isomere Pyroweinsäure 692. 787. — Bestimm. von Theeïn im Thee 728.
Marmé, W., Taxin 166.
Marquart, P., Schwefelkohlenstoff 210.
Martius, C. A., Aurantia 729.
Masing, E., Alkaloidgehalt des Schöllkrautes 327. — quantit. Bestimm. des Veratrins und Physostigmins 776.
Mathiessen u. Wright, Apomorphin u. dessen Wirkung 248.
Mathieu, E., u. V. Urbain, Wirkung der Kohlensäure bei der Coagulation des Blutes 54. 55. 439. — spontane Coagulation des Blutes 552.
Mathissen u. Hegeler, Zinkofen mit Gasfeuerung 23.
Matsmoto, K. U., s. F. Tiemann.
Maumené, E. J., Elemente des Invertzuckers 213. 340. — thermochem. Bestimmungen 226. — Alkoholometrie durch Destillation 634.
Mayer, Ad., Sauerstoffbedarf u. gährungserregende Fähigkeit der Hefenpilze 317.
Mazurowska, M., Schwefelsäureäther 370.
Mazzuoli, L., Cämentkupferdarstellung zu Agordo 729.
Mears, L., Metanitrobenzanilid aus Benzanilid 549.
Medicus, L., Spaltung der Uroxansäure 709.
Meer, E. ter, Dinitroverbindungen der Fettreihe 436. — Retorte aus Kupfer zur Darst. von Ketonen u. Aldehyden durch Destillation von Kalksalzen 561.
Mehrtens, H., s. Jul. Post.
Méhu, C., Darst. von krystall. Schwefelquecksilber 499. — Darst. von Einfach-Schwefeleisen 705.
Meidinger, galvan. Element 180. — Grundsätze der Galvanoplastik 151. 184. — künstl. Butter 304.
Meissonier, Vork. von Nickelmineralien in Spanien 650.
Meister, Lucius u. Brüning, Bestimm. des reinen Anthracens im Rohanthracen 810.
Melde, F., Transversalschwingungen flüssiger Lamellen 737.
Melsens, entfärbende Wirkung der Kohle und Ersatzmittel für Knochenkohle 377. — Wirkung des Chlors unter dem Einflusse poröser Kohle 660.
Mendelejeff, D., Temperatur der höheren Schichten der Atmosphäre 49.
— u. V. Hemilian, Zusammendrückbarkeit der Gase 785.
— u. N. Kajander, Ausdehnungscoefficient der Luft 81. — Ausdehnungscoefficienten der Gase 689.
— s. V. Hemilian.

Mendelsohn, B., s. Ferd. Tiemann.
Menschutkin, N., Derivate des Succinimids 580. 692. — Tartronaminsäure 627. 708. — dialursaure Salze 708.
Mercadante, M., Umwandlg. des Asparagins in den Pflanzen 199. — Zucker- und Sauerstoffgehalt reifender Pflaumen 199. — Transformation von Cellulose in Gummi 230. — Modification der Stärke in den Pflanzen 631. — Abwesenheit des Leucins unter den Producten bei der Keimung der Gramineen 648.
Mering, v., Nitrobenzolvergiftung bewirkt keine Zuckerausscheidung im Harn 311.
Mermet, A., metallische Doppel-sulphocarbonate 35. — Reactionen zur Unterscheidung der Sulphocarbonate mit der Base MS von denen mit MS_2 39.
— s. B. Delachanal.
Merten, J., s. E. Mach.
Merz, G., Prüfung der Echtheit des Olivenöles 7. — Prüfung der Echtheit fetter Oele 7. — Best. der schwefels. Thonerde und Thonerdealaune 151.
— V., s. R. Ebert.
— u. E. Gessner, Einw. organ. Subst. auf jodhaltiges Brom 613.
— u. G. Ruoff, Einw. aromatischer Subst. auf überschüssiges Chlorjod 612.
— u. K. Scheinberger, aromatische Nitrile 148.
— u. E. Schmidt, Einw. von Jodschwefel auf Anilin 629.
— u. E. Wall, erschöpfende Bromirung der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der Fettkörper 626.
Messel, R., u. W. Squire, Fabrication des Schwefelsäureanhydrids 568.
Messer, H., Vergleichung von Distanzen nach dem Augenmaasse 241.
Meunier, St., Bildung der Meteoriten 87.
Meusel, Ed., Sauerstoff übertragende Wirkung der Bakterien 85.
Meyer, E. v., langsame Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds 273. — katalytische Wirkung des Platins 625.
— L., Verdampfung ohne Schmelzung 145. — Wasserstoffentwicklung durch Zink u. Kupfervitriol 435.
— R., Bildung von Anilinschwarz 230.
— V., Valenz und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs 292. — gemischte Azoverbindungen 341. — Azonitropropylphenyl 341. — Dinitrobutan 547. — Bestimm. der Dampfdichte hochsiedender Körper 689.
— u. Fr. Forster, über Umlagerungen 452.
— u. Fr. V. Spitzer, Gruppe des Terpentinöls und Camphers 613.
— u. M. Lecco, Constitut. der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks 276. — Propylnitrolsäure 405.
— u. J. Locher, Einw. von Säuren auf nitrirte Fettkörper 294. — Pseudonitrole 309.
— u. J. Tscherniak, Bromderivate der Nitropropane 294.
Michael, A., Einw. von Kaliumsulphhydrat auf Chloralhydrat 772.
Michaelis, A., Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe 549. — aromatische Arsenverbindungen 806.
— u. E. Benzinger, Amido- u. Diazophenylsäure 437. — Verb. der Phosphenyls. u. Nitrophosphenyls. beim Erhitzen mit Natronkalk 437.
— u. H. Köhler, Phosphenylbromid 421.
— s. H. Köhler.
— W., Werthstellung des Cämentes 360.
Michler, W., mehrfach-substituirte Harnstoffe 101. 405. 549. — Synthese organ. Säuren mittels Chlorkohlenoxyds 387. — Synthese arom. Ketone mittels Chlorkohlenoxyd 549. — Constitution der Cyansäure 581.
Mielck, Const. der Terebinsäure u. Brenzterebinsäure 373.
Mignon u. Rouard, Extraction des Saftes aus dem Zuckerrohre 713.
Milius, s. Amenc.
Miller, O, isomeres Dibromanthracen 724.
— W. v., Gemengtheile des flüss. Styrax 309.
Millet, A., s. J. Curie.
Millot, A., Fabrication der Superphosphate 376. — Phosphate des Eisen- u. Aluminiumoxyds 194. — krystallis. Dicalciumphosphat 611.
Mills, E. J., Grundprincipien der Chemie 273.
Miquel, P., Sulphocyanüre der Säureradicale 37.
— Schwefelung der Harnstoffe 181. — Einw. zusammengesetzter Ammoniake auf die Sulphocyanüre der Säureradicale 371. — Einw. der Fettalkohole auf Benzoylsulphocarbimid 516. — Sulphocyansilicium 516. — Benzylnaphtyl 647. — Sulphocyanate des Phosphors u. Arsens 692.
Missaghi, G., krystall. Salz im Extract von Solanum sodomeum 198. — Wasserstoffentwicklung bei der Vegetation von Schimmelpilzen 198.
Mitscherlich, A., Verbrennungspunkt 690.
Möller, J., Pharmakognosie des Storax 568. — Veilchenholz 640. — Entstehung des Acaciengummi 648.
Möslinger, W, äther. Oel der Früchte von Heracleum sphondylium 615.
Mohr, Natur u. Entstehung der Meteorite 359.
Moleschott, J., Einw. der Galle auf Peptone 358.
Monselise, s. W. Körner.
Montgolfier, J. de, Isomere des Camphers und Borneols 102. — Camphinsäure 148. — Rotationsvermögen der isomeren Camphole 677.
Montholon, F. de, s. L. Naudin.
Montigny, Ch., Funkeln der Sterne 369.
Morawski, Th., zur Erinnerung an Gottlieb 161. — mesacons. Natrium u. Chlor 262. 324. — citracons. Natrium u. Chlor 294. 324.
Morgan, T. M., Aethylphenylacetylen 54. 387.
Moriggia, A., natürl. Giftigkeit menschl. Leichname 789.
— u. A. Battistini, Verb. der Galle zu Eiweisskörpern etc. 278. — giftige Substanzen in den Extracten menschl. Leichen 295.
— u. G. Ossi, Giftigkeit des Amygdalins 295.
Morin, H., s. A. Girard.
Morton, H., neuer Chromatrop 241. — Bunsen'scher Brenner ohne Rückschlag 292.
Motay, Tessié du, Baryt zum Entschälen der

Seide etc. 464. — Bleichen der Seide vom Eichenspinner 509.
Mouchot, ind. Verwendung der Sonnenwärme 176. 591. 737.
Muck, F., chem. Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen 729.
Müller, Al., Spüljauchenrieselung 631.
— H. W., s. Warren de la Rue.
— J., s. Ebstein.
— s. Fischer.
Münch, R., Dipseudopropylketon und Methylpseudopropylketon 420.
Muencke, Rob., Gaswaschapparat 65. — Thermoregulator für Trockenkasten 129. — Gaswaschflasche 609. — Verbrennungsofen für Elementaranalyse 689.
Müntz, A., Umwandlung des Rohrzuckers 164. — reducirender Zucker der Rohrzucker 324. — Tanninbestimmungsapparat 375. — Lebensfunctionen der Pilze 518. — Einfluss gewisser Salze und des Kalkes auf die saccharimetrischen Bestimmungen 553.
Muir, P., Nitrosyltribromid u. Schwefelbromid 82. — volumetr. Best. von Wismuth 359. 619. — Einw. von Brom auf Ueberchlorsäure 658. — Isomerie 689. — Wismuthverbindungen 130. 467. 692. — Thalliumchlorat 466. 674.
Munk, Im., Harnstoffverbindung in der Leber etc. 230. — phenolbildende Substanz im Harne 679. — diastatische Fermente; peptonbildendes Ferment im Speichel; Sulphocyanverbindungen im Harn 822.
Murdoch, J., u. O. Doebner, Hydurilsäure 644.
Musculus, Ferment des Harnstoffs 247.
Mutschler, L., s. Hilger.
Naccari, A., u. M. Bellati, thermoelektr. Eigenschaften des Natriums 673.
Nagelvoort, J. B., sulphomolybdäns. Ammonium als Reagens auf Morphin 713.
Nahnsen, M., s. K. Kraut.
Nasse, O, ungeformte Fermente 263.
Naudin, L., u. F. de Montholon, Zersetzung der unlöslichen Carbonate durch Schwefelwasserstoff 625. — Zersetzung des Cyankaliums etc. in Kohlens., Luft u. Wasserstoff 676.
Naumann, Al., Zersetzung der Kalialaunlösungen bei 100° 145. — Wärmecapacität einatomiger Gase 210. — Zersetzung des Chloralhydrates durch Wärme 580.
Neesen, F., elastische Nachwirkung 401.
Negri, de, A. u. G., Nachweis geringer Spuren von Kohlenwasserstoffen 200. — Purpur aus Murex trecuculus 230.
Nelson, E., Sebacinsäureäther der fetten Alkohole 68. 660. — sebacins. Cobalt 341. 644.
— s. Tuson.
Nencki, M., Propylen- u. Isopropylenguanamin 258. — Spaltungsprod. des Acetoguanamins 259. — Constitution der Guanamine und der polymeren Cyanverbindungen 260. — zur Gesch. des Indols u. der Fäulnissprocesse im thier. Organismus 343. — Dampfdichte des Indols 102. — Const. der Guanamine u. der polymeren Cyanverbindungen 581. — Const. der Guanamine u. der Cyansäure 804.
Netschaeff, N., stöchiometrische Betrachtungen 577.
Neubauer, C., optisches Verhalten verschiedener Weine u. Moste 763.
— O., gährungshemmende Wirkung d. Salicylsäure 388. — Darst. von chem. reinem Traubenzucker 516.
Neumann, C., Anzahl der elektrischen Materien 737.
Nevole, Butylglykol 228. 660. — Umwandl. des tertiär-primären Isobutylalkohols in Aldehyd 324. 675.
— u. Tscherniak, Umwandl. des Cyanäthylens in Butylglykol 228.
Nicholson, E., Best. der salpetrigen Säure 72.
Niederstadt, B. C., ein Farbstoff des Pflanzenreichs 126.
Nietzki, R., Einw. von Dimethylanilin auf Rosanilin 125. — neues Glykosid in den Blüthen von Cichorium Intybus 455. — Anilinschwarz 470. 710. — Rhodanverbindungen in der rohen Sodalauge 604.
Nilson, L. F., Sulphüre des Arsens 292. 594. — Valenz der seltenen Erdmetalle 594. 691.
Nippoldt, W. A., Theorie des Leuchtens der Flamme 655.
Nitsche, Fr., Verseifung von Neutralfetten in Autoclaven 684.
Nodot, konische Refraction 226.
Nölting, E., Gesetzmässigkeiten bei der Substitution des Benzols 805. — Einw. schmelzenden Kalis auf Orthochlorphenol 806.
— s. H. Schmid.
Norden, H., ausgiebiges Goldbad 232.
Norton, s. Hillebrand.
Obach, E., Verhalten der Amalgame gegen den galvan. Strom 193.
Obermayer, A. v., Abfliessen geschichteten Thones an eindringenden Körpern 109. — innere Reibung der Gase 337. 785.
Odling, Formeln der Alkohole 547.
Oechsner, W., secundärer Hexylalkohol 100.
Oettingen, A. J. v., Temperatur und Adiabate 177.
Ogier, J., neues Kaliumsulphat 435.
Olcott, E. E., Hunt- u. Douglas-Process auf dem Ore Knop Kupferwerke 666.
Olivier, V. L., Salpeterindustrie in Südamerika 8.
Oppenheim, A., Oxyuvitinsäure 613.
— s. O. Emmerling.
— u. H. Precht, Zersetzung des Essigäthers durch Wärme 354. — Bildung von Acetoessigäther u. Oxyuvitinsäure 354. — Dehydracetsäure 354. 645. — Einw. von Anilin auf Acetessigäther 645.
Fr., s. O. Wallach.
Orsat, Apparat zur Untersuchung der Rauchgase 618.
Oser, J., Gerbsäuren der Eiche 262.
— u. Gr. Flögl, neues Condensationsproduct der Gallussäure 246.
Ossi, G., s. Moriggia.
Ost, H., Synthese mehrbasischer Säuren aus Salicyls. u. Kohlens. 676.
Ostwald, W., chem. Massenwirkg. d. Wassers 273.

Ott, Ad., Raffination des Rohpetroleums 704. 719.
Oudemans, C. A., Wirkung der Säuren auf das Rotationsvermögen der Alkaloide 78. 710.
— jr., A. C., Milchsaft von Plumiera acutifolia u. die Plumierasäure 454.
Pabst, A., Amyltoluol 406.
Page, E. J. M., Gasregulator 113. 354.
Pagel, A., Anwendbark. des Ozotometers zur Bestimm. des in humusreichen Bodenarten enthaltenen Ammoniaks 775.
Palm, Fr., β-Naphtylamin 407.
Palmieri, P., Farbstoffe aus den Ausgrabungen von Pompeji 345.
Pape, O., Reactionen der Pflanzengifte 344.
Parish, R., Waage zur Bestimmung des spec. Gew. 65.
Parkes, A., silberähnliche Legirung 208. — Herstellung von Metalllegirungen 576.
Pasteur, L., Bildung des Zuckers in der Zuckerrübe 38. — Ursprung der organisirten Fermente 486. — Gährung 600. — vermeintl. Wirkung des Hopfens als Ferment 647. — intracellulare Bildung des Alkoholfermentes 663. — Gährung der Früchte u. Diffusion der Hefekeime 663. — Schleimgährung 664. — Gährung des Urins 664.
— s. Balard.
— u. J. Joubert, Gährung des Harns 648.
Patera, Quecksilberreduction in Californien 142.
Paterno, E., Usninsäure 373.
— u. G. Briosi, Hesperidin 278.
u. Fileti, isomere Amidocuminsäuren 213. — Einw. des Lichtes auf Nitrocuminsäure 213. — Benzylphenol 214.
— u. Spica, Benzylharnstoff u. Benzylsulpharnstoff 213. — Allyljodür auf Oxaläther 370. — Synthese des Propylisopropylbenzols 661.
Patrouillard, Prüfung der Alkalisalze auf Arsen 696.
Paul, C., Pariser Violet als Reagens auf Galle u. deren Farbstoffe im Harn 697.
— L., s. R. Fittig.
Pauvert, Moussay u. Chauvin, Fabrication künstlichen Wachses 528.
Pawlow, D., Einw. zinkorganischer Verbindgn. auf Säurechloride 770.
Pecile, D., Guanin im Schweineharne 789.
Peligot, E., Einw. der Borsäure u. der Borate auf die Gewächse 788.
Pellagri, G., violette Blumenfarbstoffe als Reagentien 343.
Pellet, H., Bestimm. des Ammoniaks in seinen Salzen 726. — Bestimm. des Gesammtstickstoffs im Boden etc. 727. — Bestimmung des Chlors 745. — Bestimm. der Schwefelsäure u. löslichen Sulphate durch titrirte Flüssigkeiten 761. — Bestimm. kleiner Mengen Salpetersäure 762. — Bestimm. des Bleis, Baryts u. Wismuths durch chroms. Kali 762.
— s. L., Champion.
Perger, H. v., s. E. Ullrich.
Périer, Rückstand des im Wasser wiedergelösten Opiumextractes 248.
Perkin, W. H, Bildung von Cumarin, Cumamylsäure etc. 54. — Bildung von Anthrapurpurin 355. — Derivate des Anthracens 758.
Perret, Mich., Gewinnung des Schwefels beim Rösten der Pyrite 656.
Pesci, L., Kaliumdicarbonat 211.
Peters, A., gleitende elektrische Funken 113. — Funkenbilder grosser Inductoren 113. — Bilder elektrischer Funken 513.
Petit, A., Umwandlg. der Stärke durch Diastase 83.
Pettenkofer, M. v., Kohlensäuregehalt der Luft in der libyschen Wüste 216.
Pettersson, O., Molecularvolumina von Sulphaten u. Selenaten 801.
— u. G. Ekman, Atomgewicht des Selens 721.
Pfaundler, L., Differential-Luftthermometer 81. — Wachsen u. Abnehmen von Krystallen in ihren Lösungen 145. 593. — weisser u. halbflüssiger Aggregatzustand, Regelation u. Rekrystallisation 225. 785. — ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalles 273. — Princip der ungleichen Molekülzustände 353. 737. — Horstmann's Dissociationstheorie und Dissociation fester Körper 689.
Pfuhl, E., die Jute und ihre Verarbeitung 729. 777.
Philipp, J., Quecksilberoxyrhodanid 420. — Ultramarin 611. — grünes Ultramarin 818.
Philippart, M., Definition des Stahls 705.
Philips, L., eine dem Caffeïn homologe Base 774.
Phillips, S. E., Constitution der Harnsäure 84. — Atomgewichte der Cermetalle 130.
Phipson, T. L., Noctilucin 86. — Constitution der natürl. Mangansuperoxyde 455. — Analyse eines Braunsteins 617. — metallischer Staub der Atmosphäre 681.
Piazzy-Smyth, Prophezeiung von Regen 225.
Piccard, J., u. A. Humbert, Resorcindisulphosäure 806.
Pierce, F., physik. Wirkung von Cotarnin etc. 150.
Pierre, Is., Erschöpfung des Bodens durch die Aepfelbäume 7. — physiol. Wirkung der Alkohole in den Branntweinen 7.
— u. Ed. Puchot, krystallin. Hydrat der Chlorwasserstoffsäure 177.
Pieverling, L. v., Selenverbindungen 804.
Pillitz, W., Klosterneuburger Mostwaage 775.
Pinner, A., Crotonchloral 69. — Einw. von Chlor und Brom auf den Aldehyd der Aethylreihe 164.
— u. C. Bischoff, Producte der Einw. von Blausäure auf Chloral u. Crotonchloral 164.
Pisani, F., Amesit, Euchlorit, Spessartin, Bastit 680. — Bleisulphantimoniat 822.
Planté, G., Nachbildung spiralförmiger Nebelflecke 97.
Plath, H., Xanthopurpurin 710.
Plosz, P., u. Györgyai, Peptone u. Ernährung mit denselben 133.
Poehl, Anwendung optischer Hülfsmittel bei der Ermittelung von Pflanzengiften 552.
Poggendorff, J. C., Celsius'sche Thermometerscala 292.

lung bei der Vegetation 774.
Ponsard, Kalkofen mit Gasfeuerung zur Darst. von Kohlensäure 777.
Popoff, A., Oxydation des Isopropylhexylketons 147.
Portes u. Ruyssen, volumetr. Bestimmung der Ameisensäure 633.
Posepny, Fr., Petrefactenfund in Pribram 125.
Post, J., moleculare Umwandlungen 98.
—— s. W. Augustin.
—— u. H. Mehrtens, physik. u. chem. Eigensch. der Salze u. Aether der drei isomeren Mononitrophenole etc. 85.
Potilizin, A., Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorverbindungen 577.
Precht, H., s. A. Oppenheim.
Preobraschenski, neues Alkaloid aus dem Haschisch 630.
Prescott, Trennung des Arsens von Antimon, Zinn, Kupfer, Wismuth und Quecksilber 696. — Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide 773.
Preston, V., Färben mit Aloë 390.
Prevost, E. W., Einw. von Chlor auf Acetamid 628.
Pringsheim, natürl. Chlorophyllmodificationen u. die Farbstoffe der Florideen 217.
Prinvault, A., Darst. von Persisch-Roth auf nassem Wege 391.
Priwoznik, E., die in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle 433.
Proskauer, B., u. E. Sell, Einw. von Brom auf Phenylsenföl 772.
Prschibiteck, S., Einw. von Cyanwasserstoff u. Salzsäure auf Propylaldehyd 754.
Prunier, L., Einw. von Jodwasserstoffs. auf Quercit 485.
Puchot, Ed., Jod als Reagens auf Stärke 649.
—— s. Is. Pierre.
Pürkhauer, Alb., Prüfung d. Zinns auf Blei 168.
Pütsch, H., Torfgas-Schweisöfen 135.
Puluj, mechan. Wärmeäquivalent 257. 418.
Puschl, K., neuere Sätze der mechan. Wärmetheorie 161. 755. — Einfl. von Druck u. Zug auf die thermischen Ausdehnungscoëfficienten der Körper 529. — Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers 529.
Radziszewski, B., Phenylbutyle und normales Phenylbutylen 277. — Phenyläthylalkohol 372.
Rajewsky, Arc., Vork. von Alkohol im Organismus 826. — quantit. Bestimm. des Hämoglobingehaltes im Blute 649.
Raisky, G., Hohofensystem mit Luftschacht 144.
Rammelsberg, Zusammensetzung des Leukophans u. Melinophans 359. — phosphorigsaure Salze 817.
Ramsay, W., wismuthhaltige Pyrite 71. 295. — Pikolin 787.
Raoult, F. M., Einfl. der Kohlensäure auf die Respiration der Thiere 471.
Rath, G. vom, mineralog. Notizen 21. 617.
Raymond, R. W., Entkohlen des Spiegeleisens durch Glühen 390. — Gold- u. Silberproduc-

der Verein. Staaten von Nordamerika 704.
Reboul, neues Chlorpropylen 227. — normale Pyroweinsäure 436. 660.
Reichardt, E., Nachw. von Blut in gerichtl. Fällen 57. 249. — die neuen Formeln der organischen Chemie 210. — die ansteckenden Krankheiten etc. 248. — Sarkosinsäure 293. — Pararabin 628. — Agar-Agar 629. — Nährwerth des Pflanzengewebes 631. — Verunreinigungen der Flüsse etc. 632. — ist Flusswasser Trinkwasser? 775. — schwarzer Phosphor 817.
Reichert, E., verbessertes Eiscalorimeter 545.
Reichl, C., neue Phenolfarbstoffe 778.
Reimer, K., neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde 387.
—— u. F. Tiemann, Einw. von Chloroform auf alkalische Phenolate 565. 756. — Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkal. Lösung 756.
Reincke, J., s. O. Wallach.
Reinders, G., Einw. des Meerwassers auf den Boden 679. — Zusammensetzung der Kapokkuchen 679.
Rémaury, H., neue Einrichtungen bei den Hohöfen in Westfrankreich etc. 376.
Rembold, O., Abkömmlinge der Ellagsäure 102. 581.
Remsen, I., Verh. des Körpers $C_{12}H_{16}O_6$ gegen Phosphorchlorid 179. — isomere Sulphosalicylsäuren 197. — Kalium auf bernsteinsaures Aethyl 309. — Phosphoroxychlorid 532.
—— u. S. Southworth, Einw. von Ozon auf Kohlenoxyd 307.
Renard, Ad., Einw. von elektrolyt. Sauerstoff auf Glycerin 341.
Renesse, J. J. van, Einw. von Silbernitrat auf Benzyljodid 806. — Einw. von Cyankalium auf die beiden isomeren Orthonitrometabrombenzoësäuren 806.
Rennard, E., Abscheidung der Alkaloide 456.
Reuleaux, aërostatischer Versuch 737.
Reutlinger, E., u. A. v. Urbanitzky, einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren 733.
Riban, J., isomere Kohlenwasserstoffe der Terebenreihe 116.
Rice, Ch., Reinigung der Oelsäure 110. — neue Bildung von Jodoform, Bromoform etc. 468.
Riche, A., u. Ch. Bardy, Auffindung von Methylalkohol in Gemengen bei Gegenwart von Holzgeist 503. — techn. Analyse der Rohrzucker 633. 745.
Riess, P., schwache elektrische Funken 49.
Riffard, Reinigung und Entfärbung der Zuckersäfte 592.
Rilliet, A. A., u. E. Ador, Constitution des Benzols 84.
Rimarenko, W., β-Chlornaphtalin 534.
Rimbach, s. Ad. Claus.
Ritchie, Inductionsspulen 209.
Ritthausen, H., Vicin 326.
Robbins, Ch. A., Bestandtheile von Gelsemium sempervirens 444.

Römer, A., s. E. Schunk.
Rössler, H., Palladium, Platin u. Selen in Silbermünzen 243. — Affiniren von Gold u. Silber 717.
Root, E., dielektrische Polarisation 466. 609.
— s. Helmholtz.
Roretz, A. v., Campherbereitung in Japan 94.
Rosenbach, O., Unters. des Harns auf Gallenfarbstoff 150.
Rosenbladt, Th., Best. der Schwefelsäure in Trinkwässern 312.
Rosenfeld, M., Vorlesungsversuche über Entzündung von Knallgas sowie von Schwefelkohlenstoffdämpfen u. Sauerstoff 339. — Entzündung von Chlorknallgas 673. — Sicherheitsvorrichtung für Wasserstoffentwicklungsapparate 769. — Nachw. freien Schwefels 790.
Rosenhain, C. M., Cellulosefabrication 103. — Papierfabrication aus Holz auf chem. Wege 391.
Rosenstiehl, A., Einfl. der Säuren in der Türkischrothfärberei 172. 635. — Darst. von reinem Anilin 228. — isomere Rosaniline 246. 629. Anilinschwarz 325. — Farbstoffe des Krapps 439. — Theorie der Bildung des Anilinschwarz 457. — Anthraflavon 470. — Nitralizarin 596.
Ross, Hennvoodit 828.
Rostoski, E., Zimmthydroxamsäure u. Dizimmthydroxamsäure 19.
Rotering, F., u. Th. Zincke, Umwandlung von Ketonsäuren in Hydrosäuren 341. — β-Benzhydrylbensoësäureanhydrid 500.
Rottier u. Waldack, Eisenentwickler 90.
Rouard, s. Mignon.
Roussille, A., Assimilirbarkeit der fossilen Phosphate 216.
Rue, Warren de la, u. H. W. Müller, Chlorsilbersäule von 3240 Elementen 1. 292. — Länge der Funken einer Batterie von 600, 1200, 1800 und 2400 Chlorsilberstab-Elementen 433.
Rügheimer, L., s. W. Städel.
Ruoff, G., erschöpfende Chlorirung aromatischer Substanzen 804.
— s. V. Merz.
Ruyssen, s. Portes.
Sabanejeff, Darst. des Acetylendibromürs 770. — Einw. von HBr auf Aconitsäure 787.
Sacc, Brodbereitung in den Ver. Staaten Amerikas u. Wirkung des Hopfens als Ferment 40. 650.
Sachsse, R., quant. Best. des Zuckers 520. — Bedeutung des Chlorophylls 550. — Proteïnkrystalloide von Bertholletia excelsa 585. — — Zusammenhang von Asparagin u. Proteïnsubstanz 584. — Xanthophyll 599. — Chlorophyll der Coniferen-Finsterkeimlinge 600.
Sadebeck, H. A., mineral. Studien 231.
Sadtler, S. P., Tartronsäure; Molecularstructur der Glycerins. 309.
Sagumeni, A., Einw. von alkohol. Kali auf Benzophenon 294.
s. Zagumennoy.
Saintpierre, C., u. L. Magnien, Gase in den Schoten von Colutea arborescens 696.
Saint-Venant, de, atomistische Constitution der Körper 513.
Salet, G., Spectrum des Stickstoffs 177. 257. 513.
Salkowski, E., Bildung des Harnstoffs im Thierkörper 134. — Verh. schwefelhalt. Substanzen im Thierkörper 262. 809. — Bildung des Indols im Thierkörper 343. — Allantoin aus Harnsäure im Thierkörper 601.
— u. Weiss, Quelle des Indicans im Harne der Fleischfresser 263.
— H., Doppelsalze der Benzoësäure u. Paranitrobenzoësäure 181.
Salomon, F., intermediäre Anhydridbildung bei chem. Processen 98. — Oxalursäureäther 372.
— G., Vork. von Traubenzucker in Alkoholrückständen 527.
Salzmann, M., u. H. Wichelhaus, Trinaphtylendiamin 662.
Sandberger, F., merkwürdige Quecksilbererze aus Mexico 295.
Sarasin, E., s. Friedel.
— s. J. Soret.
Sauvage, M. E., Gewinnung u. Aufbereitung des Anthracits in Pennsylvanien 488.
Saytzeff, A., Diallylcarbinol 147. 228. — Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organ. Verbindungen 227.
u. M., Allyldimethylcarbinol 194. 819.
— s. Grabowsky; s. Sorokin.
— u. W. Sorokin, Diallylmethylcarbinol 293. 819.
— s. E. Wagner; Kanonnikoff.
— M., Diallylcarbinol 818. — Diallyloxalsäure 195.
Schacherl, G., Einw. von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat 691.
Schacht, C., Verh. des Chloralchloroforms gegen Licht u. Luft 95.
Schaer, Ed., Reduction der Nitrate durch pflanzl. u. thier. Organismen 681. — grüne Fluorescenz einer Chloroformlösung von Chinidinsulphat 689.
— u. E. Schmidt, Entfärbung der Indigolösung u. anderer Pflanzenstoffe durch verschiedene Schwefelverbindungen 355.
Schalfeef, M., Cerotinsäure aus Bienenwachs 293.
Schardinger, Fr., Nitroderivate des Anthraflavons 116. 677.
Scheiding, Fr., β-Naphtylamin 149.
Schelnberger, K., s. V. Merz.
Scheurer-Kestner, A., Verlust der Platinapparate bei der Concentration der Schwefelsäure 8. — Zusammensetzung der Gase von der Röstung der Pyrite 232.
Schiff, H., Statik chemischer Verbindungen 98. — Malvenpapier als Reagens 343. — Schwefelkohlenstoff als Conservirungsmittel 616.
— R., Nitrosothymol 85. — Aldehydadditionsproducte 341. 420. — Einw. von alkohol. Kalilauge auf Senföle 739.
Schinz, C., Perkins'sche Wasserheizung 153. 313.
Schleich, G., Harnstoffproduction bei gesteigerter Körpertemp. 167.

Atmosphäre 66. 305. 433. — Ammoniakaustausch zwischen Atmosphäre und Ackererde 481. — Fixation des atmosph. Stickstoffs durch die Ackererde 518.
Schlösser, J. C., Elektromaschinen von Ebonit 657.
Schmid, H., u. E. Nölting, Dinitrosulphobenzid 213.
Schmidt, Al., Unters. d. Blutserum, Eiereiweiss u. der Milch 86. — Gautier's Fibringerinnungsversuch 648. — Unters. des Eiereiweisses u. des Blutserums durch Dialyse 790.
— E., Einw. von Schwefelwasserstoff auf Alkaloide 438. 635. — Aloin der Barbados-Aloë 535.
— s. E. Schaer; s. V. Merz.
— u. R. Köppen, Veratrin 663.
Schmiedeberg, O., u. E. Harnack, Synthese des Muscarins und über muscarinartig wirkende Ammoniumbasen 554.
Schmoeger, M., Isoäpfelsäure 646.
Schnauss, J., photograph. Diapositiv 332. — unmittelbares Uebertragen von Federzeichnungen auf Stein 792.
Schneider, zur Erinn. an Schrötter 161.
— C., rationelle öffentliche Gesundheitspflege 424.
Schnetzler, antiseptische Eigenschaften d. Borax 358.
Schott, O., Gewinnung des Schwefels aus Gyps u. Glaubersalz bei der Glasfabrication 634.
Schrauf, neue Minerale von Mugrau 231.
Schreiber, G., Einw. von Metallbasen auf Monochloressigsäure 580.
Schürmann, Petri'sches Desinfectionsverfahren 142.
Schützenberger, P., Constitution der Eiweisskörper 37. — Krystalle beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Wasser 211. — Unters. über Eiweisskörper 280. — Umwandlung von Rohrzucker in Milchsäure 324.
— u. Bourgeois, Fibroin 132. — Constitution der leimgebenden Substanzen 214. — Erhitzen von Albumin mit Baryt 310.
Schuler, J., s. P. Weselsky.
Schultz, G., Diphenyl und Diphenylin 517. — Naphtalin aus Terpentinöl 517.
— s. R. Anschütz.
Schulze, E., Schwefelsäurebildung in Keimpflanzen 679.
— W. Umlauft u. A. Urich, Keimung der Lupinensamen 711
Schunk, E., u. A. Roemer, neue mit dem Alizarin isomere Säure 149. 373. — Anthrapurpurin u. Flavopurpurin 470.
Schuster u. Crookes, radiometrische Versuche 769.
Schwackhöfer, F., Unters. Wiener Biere 232.
Schwarz, H., Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak u. Luftsauerstoff 4. — Methylamin 5. — Vork. von Baryt im Gichtstaube 23. — Mattätzen u. Blankbrennen des Messings 24. — Schlämmen von Kaolin 24. — Hopfen der Bierwürze 24. — Verarbeitung von Galmei-Excremente 473.
Schwarz, V., forensisch chem. Nachw. von Blut in wässrig. Flüssigkeiten 360.
Schwarzer, F., s. C. Liebermann.
Schweitzer, Ursache der Differenzen bei Bestimm. des Silbergehaltes in Bleibarren 776.
Scurati-Manzoni, G., Einw. einiger Reagentien auf die wichtigsten organ. Farbstoffe 729.
Sedlaczek, J., Stossmaschine 65. — Hydrometer 657.
Seippel, s. Ad. Claus.
Sell, E., s. B. Proskauer.
Selmi, F., Auffindung der giftigen Alkaloide 249. — Erkennung geringer Mengen Phosphorsäure 296. — Nachweis des Atropins bei Vergiftungen 297. — Leuchten faulender thier. Substanzen 631.
Sendtner, K., s. Hilger.
Senhofer, C., neue Naphtalinderivate 116. 583.
— s. L. Barth.
Sennewald, Metamidobenzanilid 549. — Anhydrobenzoyldiamidobenzol 549.
Serck, s. Böhm.
Sestini, F., Extraction des Schwefels 34. — Santonsäureäther 660.
— u. J. del Torre, Absorption des atmosph. Stickstoffs durch Schimmel 38. 183.
Setschenow, J., Absorption der Kohlens. durch Salzlösungen 145.
Shepard, Ch. U., Hermannolit 359.
Siegfried, s. Ad. Claus.
Siegwart, E., Glasätzen 336.
Siemens, W., Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Elektricität 257. — elektr. Leitungsfähigkeit des Selens 433. 721.
Siepermann, W, s. R. Fittig.
Sieverking, Quecksilbergewinnung auf nassem Wege 682.
Siegel, O., s. E. Erlenmeyer.
Siller, A, s. F. Bayer.
Silow, P., Dielektricitätsconstanten der Flüssigkeit 113. 513.
Silva, Einw. der Jodwasserstoffs. auf die gemischten Aether 36. 341.
Skey, W., Analogie von Cyan u. Sauerstoff 466.
Skraup, Z. H., Einw. von Halogenen auf Ferridcyankalium 82.
Smit, J. A. R., Darst. von essigs. Ammonium 68. — Darst. von Acetamid 70.
Smith, E., Reinigung von Wismuth 818.
— J. L., Natur des Troilits 21. — krystall. Schwefelkohlenwasserstoff 87. — Kohlenstoffverbindungen in Meteoriten 408. 502. 632. 712. — Daubrelit in einem Meteoriten 632. — Gasquellen in Pennsylvanien 605. — Aragonit an der Oberfläche eines Meteoriten 632. — neuer Meteorit von Wisconsin 632.
— W., Darst. condensirter Kohlenwasserstoffe 406. 709. — Vork. von Benzol im Harzöl 565. 709.
Snatowitsch, s. F. Wreden.
Sobrero, A., Thonschiefer zur Alaunfabrication 499. — Fabrication des Dynamits 667.
Sodini, G., Einw. des Chlors auf Jod 610.

Sohnke, L., Theorie d. Krystallstructur 193. — Aetzfiguren an Steinsalzwürfeln 326.
Sokoloff, N., Nachweis von Blausäure in Vergiftungsfällen 603. — Bestimmung des aus Leichnamen extrahirten Coniins 604. — Lebersecretion 311. — zur Kenntniss der menschl. Galle 712.
Soldaini, A., Kaliumkupfercarbonat als Reagens für Traubenzucker 603.
Sondhaus, flüssige Lamellen 241.
Sonnenschein, Fr. L., Bestandtheile von Gelsemium sempervirens 725.
Sonreck, F. W., Bewegung der Luftsäule in offenen und gedeckten Pfeifen 497.
Soret, J., und E. Sarasin, Polarisationsdrehung des Quarzes 370.
Sorokin, B., und Al. Saytzeff, Methylallylcarbinol 194.
— W., s. A. Saytzeff.
Sostmann, E., Kiesabbrände zur Reinigung von Leuchtgas 144.
Source, M. de la, Nachweis von Harnsäure 111. — Best. der Trockensubstanz in organischen Flüssigkeiten 520.
Southworth, S., s. J. Remsen.
Souza, E. de, Amalgame 114. 674.
Soxhlet, F., Sacc's vermeintliches Alkoholferment im Hopfen 302. — Natur der Milchkügelchen 631. — Zersetzungsgefäss zum Knop'schen Azotometer 665.
Soyka, Is., Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat 361. 377. 392.
Speck, Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureausscheidung des Menschen 357.
Spica, P., Einwirk. von gasförmigem und festem Chlorcyan auf Cuminalkohol 213. — Paratoluylamid 230.
— s. Paterno.
Spiess, G., s. E. Hepp.
Spiller, J., natürl. Vorkomm. von Chlorcalcium 71. 359.
Spirgatis, H., Arsen in antiken Bronzen 605.
Spitzer, Fr. V., s. V. Meyer.
Sponnagel, s. van Baerle.
Spring, W., Ausdehnung und spec. Wärme der leicht schmelzbaren Legirungen 321.
Springmühl, Ferd., Seifenverfälschungen und Prüfungen 63. 79.
Sprung, A., Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen 753.
Squire, W., s. R. Messel.
Städel, W., Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen 517.
— u. L. Rügheimer, Einw. von Ammoniak auf Chloracetylbenzol 453. 565.
Stahlschmidt, C., chem. Constitution des Chlorkalkes 691.
Starz, C., das Blutalbumin u. dessen Anwendung im Zeugdruck 783.
Stebbing, Willi's Copirverfahren mit Platinsalzen 175.
Steeger, Th., s. L. Hermann.
Stefan, Wärmeleitung in Gasen 257.
Stein, S. Th., Photographie der Töne 721.
Steiner, A., Constitution der Fulminate 548.
Steinhauser, Zimmerthermometer in Uhrform 689.
Steinmann, F., Gasfeuerung bei Heizung der Retortenöfen 103.
Stenhouse, J., Diphenylendisulphid 325.
— s. C. E. Groves.
— u. Ch. E. Groves, Einw. von Schwefelsäure auf Naphtalin 534.
Stetefeldt, C. A., Stetefeldtofen 360.
Stierlein, Analyse des Weissenburger Wassers 759.
Stingl, J., fetthaltiges Condensationswasser als Kesselspeisewasser und dessen Reinigung 416. 430.
Stöckmann, C., Aufschliessen von Silicaten 790.
Stöhrer, E., Apparat zur Combination von aufeinander senkrechten Schwingungen 641.
Stohmann, F., Wasserbestimmungen mittels des Respirationsapparates 665.
Stolba, Fr., krystallisirtes Kieselfluoreisen 241. — krystall. Kieselfluorkobalt 242. — Mineralwasser als Trinkwasser 279. — Trinkwasser von Jungbunzlau 279. — Moldauwasseranalysen 279. — Reinigung des Zinkvitriols 700. — Vernickeln u. Verkobalten durch Ansieden 701. — Borfluorkalium als Flussmittel bei Löthungen 703. — Best. der Magnesia, Phosphor- u. Arsensäure durch Alkalimetrie 727. — Hauer'sche Methode der Aufschliessung des Lepidoliths 732.
Stolnikow, J., quantit. Eiweissbestimmung im Harn 809.
Storer, F. H., Ammoniak als constanter Gemengtheil der Schwefelsäure 67. — Schönbein's Prüfung auf Salpetersäure 713.
Strümpell, A., Nährwerth der Leguminosen 374.
Struve, H., Gase in den Früchten 407. — Osmotische Erscheinung bei Pflanzen- u. Thierzellen 536. — neuer, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigender Körper im thierischen Organismus 567.
Stutzer, A., Metamorphosen der Gruppen $COOH$, $CH.OH$, CH_3 u. CH_2 in der lebenden Pflanze 774. — Wirkungen von Kohlenoxyd auf Pflanzen 821.
Subic, S., Manometer-Hygrometer 353. 785.
Süssner, Fr., Erzlagerstätten bei Alt-Rodna 632.
Suilliot, H., Acidimeter nach Fournier 472. — bors. Calcium als Antisepticum 552.
Sullivan, P. C. O., Maltose 354. 660. — Einw. von Malzextract auf Stärke 564.
Sussmann-Hellborn, zur Geschichte d. Emaillenfabrication 63.
Sweet, Gasschweissofen 776.
Szily, C., zweiter Hauptsatz der mechan. Wärmetheorie 161.
Tamm, Zusammensetzung der Bessemerofengase 103.
— H., s. Guyard.
Tanneveau, Reinigung u. Extraction der Zuckersäfte 591.
Tanret, Ch., neues festes Alkaloid aus dem Mutterkorn 21.
Tardani, G., Seifenfabrication 256.
Tawildarow, Butyron 787.
Terne, Br., Fabrication des Leimes 635.
Terquem, A., Studium der Farben dünner Blätt-

chen 402. — Bereitung der Plateau'schen Flüssigkeit 434.
— u. Trannin, Best. des Brechungsindex 322.
Terreil, A., Bestimm. der Alkalimetalle in den Silicaten 72. — Bildung des Kermes 179. — Schwarze Substanz, erhalten beim Glühen von Ferrocyankalium 292. — Dulong-Petit'sches Gesetz 465. 497. 673.
Thau, W. A. C., Abdampfvorrichtung für Hüttenlaboratorien 652.
Thenard, P., Erschöpfung des Bodens durch die Aepfelbäume 7. — Ozonisiren von Luft 199.
Thieblemont, Erzeugung von Stabeisen u. Stahl aus phosphorhalt. Roheisen 103.
Thörner, W., Derivate des Paratolylphenylketons 422.
Thomas, J. W., Gase der Steinkohlen von Süd-Wales 82. — Gase in Cannel- und Pechkohle 578.
Thomsen, J., Lösungswärme der Niederschläge etc. 210. — Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure 226. — Einfl. der Temperatur auf die chem. Wärmetönung 306. — thermochemische Unters. über Kupfer u. Silber 338. — Neutralisation 545. — thermochem. Unters. über Gold 561. — Chlor- und Bromverbindungen u. Oxyd des Goldes 563. — Beziehung zwischen dem mechan. Wärmeäquivalent und den Moleculargewichten 753.
— Th., künstliches Leder 208.
— C., s. R. Fittig.
Thomson, R. T., Einfluss verschiedener Metalle auf die Bestimmung des Kupfers durch Cyankalium 478.
Thorpe, T. E., Fluorarsen und Fluorphosphor 67. 690. — isometrische Verhältnisse des Thalliums 466. 674. — spec. Volumen von Flüssigkeiten 498.
Thudichum, J. L. W., Gallenfarbstoffe 520. — Reaction d. Biliverdins 536. 711. — Occlusion von Wasserstoff in Kupfer 552.
— u. C. T. Kingzett, Verbrennungsmethode von Frankland u. Armstrong 472. — Glycerinphosphorsäure 536. 692. — Hämin, Hämatin etc. in den Blutkörpern 601.
Thum, F. A., Zinkindustrie 360. — Schaffner'sche Zinkprobe 588.
Tiemann, Ferd., Bildung der Vanillinsäure und d. Vanillins aus Eugenol-Synthese; der Ferulasäure 183. — Verbindungen der Coniferyl- u. Vanillinreihe 345.
— s. K. Reimer.
— u. W. Haarmann, Bestandtheile der natürl. Vanille 741.
— u. K. U. Matsmoto, Abkömmlinge der Dimethylprotokatechusäure und der Vanillinsäure 613.
— u. B. Mendelsohn, Constitution der der Coniferyl- und Vanillinreihe angehörigen Verbindungen 740.
Tilden, W. A., krystallinische Bestandtheile der Aloe 131.
Tissandier, G., Gegenwart von Nickel in einem atmosphärischen eisenhaltigen Staube 681. — Unters. des atmosphär. Eisenstaubes und von Meteoritenfragmenten 681.
Tisserand, E., Einwirkung von Kälte auf Milch 216. 439.
Tollens, Fray-Bentos-Guano 109.
— B., spec. Drehungsvermögen des Traubenzuckers und des Rohrzuckers 420. 804. — Nachw. von brennbarem Alkohol in Bier und Wein 777. — Nachziehen von Wasser durch verdunstende Flächen 801. — Verbesserung der käuflich. Bunsen'schen Filtrirpumpen 801. — Zersetzung des Glases durch siedendes Wasser als Vorlesungsversuch 802. — Schädlichkeit mancher Gummigegenstände 809.
Tollet, Errichtung öffentlicher Gebäude 389.
Tollinger, Wärmeerscheinungen beim Lösen des salpeters. Ammoniaks in Wasser 529.
Topf, s. C. Liebermann.
Torre, J. del, s. F. Sestini.
Tóth, V., s. J. M. Eder.
Trannin, s. Terquem.
Traube, M., Darst. reiner Alkoholhefe 295. 725.
Trève und Durassier, ciselirende Wirkung der Säuren auf verschiedene Metalle 754.
Tribe, A., Theorie der Elektrolyse 545.
— s. J. H. Gladstone.
Trifanowsky, D., Zusammensetzung der menschl. Galle 711.
Troost, L., u. P. Hautefeuille, krystall. Bormangan und Rolle des Mangans in der Metall. des Eisens 49. — Lösung von Gasen in Gusseisen etc. 292. — Reactionen der Chlorüre des Bors und des Siliciums 435. — Unters. über das Silicium 435. — Best. der Dampfdichte 673. — Zusammendrückbarkeit und Ausdehnungscoëfficienten einiger Gase 753.
Truchot, P., Fixation des atmosph. Stickstoffs im Boden 7. — Zusammensetzung der Ackererden aus der Auvergne 38.
Tscherniak, J., Dichloräthylamin 83. — Einw. v. Chlorkalk auf die Amine 243. — einfach gebromte Nitrofettkörper u. Bromsubstitutionsproducte des Nitromethans 260. — tertiäres Nitrobutan 309. — Methylnitrolsäure 325.
— s. Nevole. — s. V. Meyer.
Tunner, P., Retortenofen nach Price 360.
Tuson u. E. Neison, Bestimm. des Quecksilbers 568.
Tyndall, Urzeugung von Bakterien 664.
Typke, P. G. W., neues Nickelmineral 823.
Uelsmann, H., Best. d. Phosphors in Eisenerzen 119. — Analyse des Eisens 568.
Uhle, F, Glycerin in der Gerberei und Lederbearbeitung 319.
Ulbrich, E., und H. v. Perger, Anthraxanthins. 230. 501.
Umlauft, W., s. E. Schulze.
Ungerer, Alb., chem. Holzstoffverfahren 319.
Unvin, J., s. W. Baker.
Urbain, V., Dissociation des zweifach-kohlens. Natriums 721.
— s. E. Mathieu.
Urbanitzky, A. v., s. E. Reutlinger.
Urich, A., s. E. Schulze.
Velten, W., physikal. Beschaffenheit des pflanzl. Protoplasma 294.
Vérigo, A., Schwefelgehalt des Leuchtgases 439.
Versmann, Fr., Anthracenprüfung 823.

Vidau, Kaliumkupfer- und Kaliumpalladiumcyanür 130.
Viehoff, Gummidichtungen bei Gasleitungen 96.
Vieth, P., β-Naphtoësäure 423.
Villarceau, Y., Verhältniss der beiden spec. Wärmen in den vollkommenen Gasen, deren Moleküle einatomig sind 513.
Vilmain, G., s. R. Engel.
Völker, O., Aethylpropylcarbinol 354. 786.
— s. Wright.
— u. A. Bielohoubek, Darstell. von Propylenglykol 533.
Vogel, Aug., Nachw. der Salpetersäure in Trinkwasser 167. — Vorlesungsvers. mit Schiessbaumwolle 210. — zur Kenntniss der Salicylsäure 354. — Reaction der Salicylsäure auf Eisenoxysalze 375. — Entfärbung der Jodstärke 738.
— E., Natur und Gesetze der chem. Wirkungen 145.
— H. C., Veränderung der Tonhöhe durch Bewegung des tönenden Körpers 513. — Spectra der Planeten 609.
— u. O. Losse, Photographie d. weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums 737.
— H. W., chem. Wirkung des Lichtes auf Bromsilber 129. — Spectroskopie d. Blutfarbstoffe 801. — Absorptionsspectren einiger Salze der Eisengruppe 114. — spectralanalyt. Reaction auf Blut 456. — Lichtempfindlichkeit d. Bromsilbers 531.
Vogt, C., Bestimm. des Druckes d. Gase in den Bleikammern 729.
— E., Morphin im Harne u. in den Fäces 133.
Vohl, H., Nachweis von Schwefel im Petroleum 176. — Mineralwasser d. Birresborner Quelle 231. — Eierconserven 264. — Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen 603. — Qual. der aus dem Inosit entstehenden Milchsäure 627. — Quellenabsatz der Birresborner Mineralquelle 680.
Voigt, W., Elasticitätsconstanten d. Steinsalzes 193.
Voissin, Cupolofen 87.
Volta, s. Gianetti.
Vry, J. E. de, Reinigung käuflichen Chinoidins 208.
Wachendorff, C., Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole 773.
Wachsmuth, O., Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes 682.
Wagner, A., Einw. verschiedener Lösungen auf Metalle 447. 462. — Apparat z. Bestimm. des spec. Gew. des Leuchtgases 673.
— G., Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd 468.
— u. A. Saytzeff, Verwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol 115. 228. — Bromamylen und Amylglykol aus Diäthylcarbinol 130. 308.
— H., Wasserglasanstriche 14.
— J., Unterscheidung d. Alizarinroths von Extractroth 588.
— u. G. Witz, Regeneriren von verdorbenem Albumin 123.
— P., neues Azotometer nach Knop 775.
Wagner, R. v., Verwendbarkeit d. Broms in der Hydrometallurgie etc. 88. — Resorcinschwarz 103. — Nachweis des Eosins auf gefärbten Stoffen 151. — deutsche chem. Industrie auf der Philad. Ausstellung 745. — Ammoniaksoda auf der Philad. Ausstell. 776.
Wald, H., Azonitroäthylparabromphenyl 341. — Azoderivate des Diphenyls 588.
Waldack, s. Rottier.
Waldstein, M. E., Benzhydroxamsäureäthylester 595.
Walitzky, W. E., chem. Natur und Derivate des Gehirncholesterins 711.
Wall, E., s. V. Merz.
Wallace, W., über Keimung 587.
Wallach, O., Amidine 68. — Chloralid 69.
— u. Dyckerhof, Ammoniak auf Chloracetylbenzol 454.
— u. Fassbender, Einwirk. von PCl_5 auf Acettoluidid 740.
— und Hansen, Synthese chloralidähnlicher Körper 722.
— u. Th. Heymer, Synthese d. Chloralids 420.
— u. M. Hofmann, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren 82.
— u. Th. Huth, Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulphosäuren 406.
— u. H. Leo, Reactionsfähigkeit d. Säureimidchloride 723.
— u. Fr. Oppenheim, Darst. von freier Dichloressigsäure 708. — Einw. von Phosphorpentabromid auf Säureamide 722.
— u. J. Reincke, Darstell. bromalidähnlicher Körper 722.
— u. P. West, Aethyl- und Methyloxamäthan 276.
Wand, Th., Elektrodynamik 721.
Wanklyn, J. A., Zusammensetzung der Flusswässer 87. — Langsame Verbrenn. in porösen Körpern 602.
Warburg, E., s. A. Kundt.
Warington, R., Weinsäure u. Citronensäure 69. 354. 574.
Warth, H., Steinsalzbergwerke in Ostindien 745.
Wartha, V., Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine 120. — Lackmusfarbstoff 216. — Einfluss d. Druckes auf Verbrennungserscheinungen 641.
Washburne, W. P., Best. d. Gesammtstickstoffs im Harn 487.
Wassermann, M., relative Constit. des Eugenols 183.
Weber, R., Sauerstoffverbindungen d. Schwefels 210. — Schwefelsäureanhydrid u. neues Schwefelsäurehydrat 769.
— W., unitarische Theorie d. Elektricität 226.
Websky, Isomorphie u. chemische Constitution von Liëvrit, Chumit u. Chondrodit 408.
Weddige, A, alkohol. Ammoniak auf Oxalsäuremethyläther 194.
Wedding, H., Bessemerstahlindustrie in Deutschland u. in den Ver. Staaten 776.
Wehnen, J., Derivate des α- u. β-Dibenzoylbenzols 341.
Wehrlin, E., s. Th. de Clermont.

Weidel, H., Cinchonin 597.
Weinberg, J., Anwendung des mechanischen Wärmeäquivalents auf Molecularkräfte etc. 193.
Weinhold, F., Untersuchung des Nutzeffectes v. Kesselfeuerungen 344.
Weiske, H., Hippursäurebildung im Körper des Herbivoren bei Verabreichung verschiedener Futtermittel 522. 536. — Verh. der Cellulose zu den alkal. Erden 676. — Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren 747. 763. 778.
Weiss, s. E. Salkowski.
Weisskopf, P., Glanzgold auf Glas 140. — irisirende Gläser 791.
Weith, Flammenreaction d. Borsäureäthers 164. — Entfärbung des Indigos durch Wasserstoffdisulphid 355.
— W., Carboäthylphenylimid 84. — gemischte Sulphocarbamide 84. — aromat. Verbindungen, welche die Fällung d. Kupferoxydhydrates durch Alkalien verhindern 372. — Methenyldiphenyldiamin 437. — Darst. disubstituirter Harnstoffe 581. — Reactionen des Carbodiphenylimids 581.
Welde, H., Sulphodicarbonsäuren 612.
Wernicke, W., absolute Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes 769.
Weselsky, P., Nachw. des Phloroglucins und der salpetrigs. Salze 216.
— u. R. Benedikt, Glycyrretin 710.
— u. J. Schuler, Darstellung des Hydrochinons 709.
Weskott, F., s. F. Bayer.
West, P., s. O. Wallach.
Whitelaw, T. N., Darstellung v. Seife aus Kochsalz 135.
Wibel, F., Fluss- und Bodenwässer Hamburgs 713.
Wichelhaus, H., Synthese des Indigblaus 647. s. von Dechend.
— s. M. Salzmann.
Wichmann, A., doppelt brechende Granaten 322.
Widmann, O., Bildung von Alizarin durch Reduction von Rufigallussäure 116.
Wiedemann, E., spec. Wärme der Gase 417. — Brechungsexponenten von Flüssigkeiten und Glasplatten 593.
G., Magnetismus und Galvanismus 322. — Gesetze des Durchganges der Elektricität durch Gase 466.
Wiesner, Einfluss des Lichtes und der strahlenden Wärme auf die Transpiration der Pflanze 679.
— J., Carbonisiren der Wolle und des Tuches 588.
Wild, H., Heber-Barometer 369.
Wileschinsky, krystallinisches Betulin 788.
Wilgerodt, Einw. von α-Dinitrochlorbenzol auf verschiedene alkohol. Lösungen 581. 710.
Will, H., peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche 585.
William, Verbesserungen am Danksofen zu Pittsburgh 169.
Williams, E. H., Turmalinkrystalle mit eingeschlossenem Orthoklas 502.
Williams, J., Prüfung von Glycerin 359.
— W. C., Verbindungen v. Pentachlorantimon mit Alkoholen und Aethern 628.
Williamson, Rob., Metallderivate des Cumarins 102.
Willm, Ed., s. Ch. Girard.
Winkelmann, A., Wärmeleitung der Gase 209. 401. 769. — Abhängigk. der spec. Wärme des Quecksilbers von der Temperatur 737.
Winkler, A., Verfälschungen d. Pikrinsäure 746.
— Cl., zur Erinnerung an Scheerer 161. — Unschädlichmachung der Arsenrückstände der Anilinfarbenfabriken 651. — chem. Untersuchung der Industriegase 728. — zweckmäss. Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat 775. — Herstellung grösserer Gussstücke v. Nickel und Kobalt 776.
Winogradoff, A., Darstellung salzfreier Eiweisslösungen 388.
Wischnegradski, A., Amylen verschiedenen Ursprungs 595. — Amyljodid 818.
Witt, O. N., Bau und Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen 421.
Wittstein, G. C., trügerische Reaction auf salpetrige Säure 134. — Lolium temulentum 183. — Wink für Grünspanfabrikanten 287. — praktische Versuche mit der Sonnenblume 357. — Asche von Euphorbia amygdal. und Herniaria glabra 388. — sogen. Klostermittel 635. — Prüfung weisser Weine auf Güte und Verfälschung 445. — quantit. Analyse einer Ackererde 696.
Witz, G., Gehalt der Eieralbuminlösungen an festem Albumin 112. — Gefrieren von Quecksilber durch eine Kältemischung aus Schnee und Salzsäure 177. — Eieralbumin und Blutalbumin 320. 335. — Anwendung d. Vanadins in der Anilinschwarzfabrication 650. — Uebertragen v. Musterzeichnungen auf Metall 832. s. J. Wagner.
Wöhler, F., Pachnolith 326.
Wolfberg, S., Veränder. der Indigoausscheidung durch den Harn 231.
Wolff, E., W. Funke u. G. Dittmann, Verdauungsvermögen der Schweine 696.
Wolters, W., Einwirkung von Mineralsäuren auf Chlorkalk 179.
Wosyka, J., s. E. Mach.
Wreden, F., Constitution des Naphtalins 517.
— u. A. Fuchs, Mineralwasser u. Salz der Quelle Ciechocinek 618.
— u. Snatowitsch, Reduction des Naphtalins mit Jodwasserstoff 294.
Wright, A W., Gase in Meteoriten 502. 712.
— C. R. A., s. G. H. Beckett.
— s. Mathiessen.
— u. G. H. Beckett, Opiumbasen 356. — Einw. organ. Säuren und deren Anhydride auf Alkaloide 373. 663.
— u. Völcker, Elementaranalyse organ. stickstoffhalt. Körper 56.
Wrightson, F., quantit. Bestimmung der Metalle auf elektrolyt. Wege 790.
Wroblewsky, E., Synthese des symmetrischen Aethyldimethylbenzols 406. — Constitution der Benzolderivate 629.

Wroblewsky, v., Diffusion der Gase 657.
Wunder, J., Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten 870.
Wurtz, Ad., Paraldol 675.
— s. Pasteur.
Wyrouboff, Ferrocyanüre 691.
Wyss, G., Einwirkung von äthylkohlensaurem Natrium auf Chlorkohlensäureäther 579. — Glyoxalin 819.
Yvon, Einwirk. des unterchlorigs. Natriums und Calciums auf Harnstoff 692.
Zagumennoy, Al., Bildung des Diphenylcarbinols 487.
— s. Sagumeni.
Zanni, J., s. W. Lossen.
Zdrawkowitsch, R., Darstell. von Platinschwarz 322.
Zeller, A., locale Wirkung des schwefels. Atropins 809.
Zenoni, s. Brugnatelli.
Zepharovich, v., Campherderivate 260.
Zincke, Th., α- u. β-Dibenzylbenzol 181.
— s. F. Rotering.
Zincke, Th., u. C. Forst, Körper der Hydrobenzoin- und Stilbenreihe 694.
Zingler, Verbesserung in der Firnissfabric. 591.
Zinin, N., Derivate des Lepidens 131.
Zmerzlikar, Fr., Vertheilung des Stickstoffes der Gerste unter den Producten des Brauprocesses 390.
Zöller, Ph., Schwefelkohlenstoff als Conservirungsmittel 616.
Zöllner, F., elementares Potentialgesetz von Helmholtz 498. — Weber'sches Gesetz 609. — Beziehungen zwischen hydrodynam. und elektrodynam. Erscheinungen 657.
Zorn, W., Cinchonin 787.
Zotta, V. v., Diäthylharnstoff 195.
Zsigmondy, B., artesische Springquelle in Rank-Herlány in Ungarn 789.
Zuelzer, W., die relativen Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile 133. — Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Harn 567.
Zulkowsky, K., Rosanilin u. Rosolsäure 629. — Apparat zur Stickstoffbestimmung 726.

Berichtigungen.

(Vgl. S. 528.)

1871. S. 872 unter JÖRGENSEN schalte nach 392 ein: 665.
1875. S. 878 „ v. PETTENKOFER schalte ein: Unterscheidung der freien Kohlensäure von der an Basen gebundenen 567.
1876. S. 3, Z. 17 v. u. l. Constitution der Salze und Säuren in Lösungen.
1876. S. 103, Z. 8 v. o. l. 17 statt 117.
1876. S. 132, Z. 31 v. u. l. $C_{11}H_{11}(CH_3)NO_3$ $CO.C_6H_2(COOH)(CCH_3)_2$.
1876. S. 312, Z. 5 v. o. l. KOPFER statt KÖPFER.
1876. S. 324, Z. 24 v. u. l. $C_{24}H_{30}O_6$ statt $C_{24}H_{30}O_6$ etc.
1876. S. 578, Z. 14 v. u. l. Thonerdekrystalle statt Aluminiumkrystalle.
1876. S. 578, Z. 15 l. Topas statt Quarz.
1876. S. 578, Z. 15 nach „ritzen" schalte ein: „An der Oberfläche des Aluminiumregulus waren kleine Krystallblättchen von gelber Farbe".

Leipzig, Druck von Giesecke & Devrient.

MAY 2 7 1929